ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 DÉCEMBRE 1940.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu le 26 décembre, à Rennes, de M. **Lucien Daniel**, Correspondant pour la Section de Botanique depuis 1930.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux acides époxy*-2.6 *heptane-carboxyliques*-3 *stéréoisomères*. Note de MM. **Marcel Delépine** et **Marius Badoche**.

Lors de l'hydrogénation, au moyen du nickel Raney, de l'acide époxy-2-6 heptène-3 carboxylique-3 $C^8H^{12}O^3$ (I), que l'on obtient par oxydation d'un aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ dimère de l'aldéhyde crotonique, Delépine et Horeau [1] ont isolé un acide $C^8H^{14}O^3$ fus. à 92°, l'époxy-2.6 heptane carboxylique-3. Pour un acide de structure (I) la théorie prévoit deux isomères dihydrogénés [2], en raison de la création d'un nouveau point d'asymétrie sur l'atome de carbone 3, le CO^2H primitivement dans le plan de l'anneau pouvant se placer, soit au-dessus, soit au-dessous de ce plan

---

(1) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 27.

(2) Il ne s'agit ici que des racémiques; chacun des corps dont il sera question dans cette Note est donc lui-même un racémique. Les formules (II) et (III) comportent chacune 2 paires d'énantiomorphes, soit 4 racémiques en tout. L'acide dextrogyre, correspondant au racémique fus. à 92°, a été décrit par Delépine et Willemart (*Comptes rendus*, 211, 1940, p. 153). Il représente un des acides de constitution (II) et (III) constitution dans laquelle la position *cis* ou *trans* des CH^3 n'a encore pu être précisée.

(II et III)

(I)	(II)	(III)
CH (4)	CH^2	CH^2
$CO^2H.C$ (3) — (5) CH^2	$CO^2H.C$···H — CH^2	H.C···CO^2H — CH^2
$CH^3.CH$ (1, 2) — (6) $CH.CH^3$ (7)	$CH^3.CH$ — $CH.CH^3$	$CH^3.CH$ — $CH.CH^3$
O	O	O

(I). (II). (III).

On obtient d'emblée l'acide cristallisé fus. à 92° dans une proportion de plus de 50 %, mais il est toujours accompagné de parties huileuses très visqueuses, sur lesquelles nous avons porté notre attention. Elles contiennent effectivement un second acide isomère fus. à 89°.

Isomère $C^8H^{14}O^3$ fus. à 89°. — Les parties huileuses, dont il vient d'être question, placées en glacière pendant un mois, abandonnent encore une grande proportion d'acide fus. à 92° en gros cristaux, mais un examen attentif révèle la présence de petits prismes allongés fus. à 89°, dont la quantité augmente pendant les mois suivants. Leur point de fusion diffère fort peu de celui du premier acide, mais il s'agit bien d'un acide distinct et non d'une seconde forme cristalline; leur mélange avec l'acide fus. à 92° donne une dépression du point de fusion d'une vingtaine de degrés; les solutions sursaturées de chacun des acides ne cristallisent qu'avec une amorce de l'acide qu'elles contiennent, sans être influencées par une amorce de l'autre.

Lorsqu'on eut trouvé le moyen de changer l'acide fus. à 92° en l'acide fus. à 89° (voir plus loin), on put étudier un peu plus les propriétés des deux acides. Ils cristallisent bien dans l'éther de pétrole où ils sont moins solubles que dans les solvants organiques. 100g d'eau à 20° dissolvent environ 7g,7 d'acide fus. à 92°, contre 5g d'acide fus. à 89°.

On a vérifié que la formation du second isomère fusible à 89° était corrélative de l'hydrogénation et non d'une transformation de l'acide fus. à 92° sous l'influence seule du nickel catalytique, car cet acide se retrouve inaltéré si l'on agite son sel de sodium pendant une journée avec le double de son poids de catalyseur.

On retire tout au plus 7 % du nouvel isomère parmi les produits d'hydrogénation de l'acide I, assez laborieux déjà à obtenir; fort heureusement, l'étude des anilides préparés en vue de la caractérisation des deux acides,

comme il est courant de le faire, a présenté quelques singularités que nous avons dû approfondir, et cela nous a mis sur la voie de modes d'isomérisation de l'acide fus. à 92° en acide fus. à 89°, qui ont facilité notre travail. En partant des chlorures d'acides, nous avons préparé à cet effet, en dehors des anilides, les méthylanilides et enfin les amides proprement dits ; l'étude de ces derniers a été particulièrement intéressante.

Chlorures d'acides $C^7H^{13}O.CO.Cl$ ($C^8H^{13}O^2Cl$). — On les prépare en chauffant 3g d'acide avec 5g de chlorure de thionyle à reflux pendant 40 minutes. Après avoir chassé le chlorure de thionyle en excès, on recueille le chlorure d'acide par distillation dans le vide. Avec l'acide fus. à 92°, c'est un liquide incolore, $Éb_{15}$ 77°, n^D_{18} 1,463. De l'autre chlorure d'acide, les constantes n'ont pas été prises, mais avec l'un et l'autre on a vérifié que l'hydrolyse redonne l'acide générateur pur. La transformation en chlorure d'acide ne s'accompagne donc d'aucune isomérisation ; ce point était important à établir.

Anilide $C^7H^{13}O.CO.NH.C^6H^5$ ($C^{14}H^{19}O^2N$). — Le chlorure d'acide (1mol) et l'aniline (2mol) étant chacun dissous dans cinq fois leur poids d'éther, on verse à froid la solution de l'acide goutte à goutte dans celle de l'aniline. Après quelques heures, on enlève le chlorydrate d'aniline par l'eau et extrait à l'éther la poudre blanche résiduelle. Après trois recristallisations dans l'éther, on obtient l'anilide en fines aiguilles incolores, facilement solubles dans l'éther et les autres solvants organiques, sauf l'éther de pétrole. Qu'il vienne de l'acide fus. à 92°, ou de l'acide fus. à 89°, l'anilide se présente sous le même aspect, avec des solubilités pareilles et un même point de fusion, soit 184° (fus. instantanée au bloc), sans dépression par mélange. *Analyses* : anilide de l'acide fus. à 92°, 5,9% d'azote; anilide de l'acide fus. à 89°, 6,05%. Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N$, 6,0%. Notre tentative d'obtention de deux produits distincts n'avait donc pas atteint son but.

Méthylanilides $C^7H^{13}O.CO.N(CH^3)(C^6H^5)$, *soit* $C^{15}H^{21}O^2N$. — Supposant que ces anilides formaient une même espèce en raison de la présence d'hydrogène mobile, nous avons pensé que les méthylanilides se révéleraient distincts. Leur préparation, conduite comme celle des anilides, donne, avec un bon rendement, après évaporation de l'éther, une huile qui ne cristallise qu'au bout d'une huitaine ; on purifie la masse par trois cristallisations successives dans l'éther de pétrole. Les produits issus de chaque acide se ressemblent beaucoup par leur aspect de petits prismes incolores, mais les points de fusion diffèrent nettement. Le méthylanilide de l'acide fus. à 92° fond à 93° (tube capillaire), celui de l'acide fus. à 89° fond à 75-75°,5 (tube capillaire); le mélange des deux fond de 57 à 70°. *Analyses* : trouvé respectivement 5,73 et 5,74 % d'azote; calculé pour $C^{15}H^{21}O^2N$, 5,66 %. On a donc bien ici deux méthylanilides différents.

Amides proprement dits $C^7H^{13}O.CO.NH^2$ ($C^8H^{15}O^2N$). — Il était à penser qu'aux produits huileux de l'hydrogénation de l'acide $C^8H^{14}O^3$, dont nous parlons plus haut, correspondraient deux amides, puisqu'on en retire deux acides. En effet, le chlorure d'acide qui en dérive donne un

mélange de deux amides : on en sépare de gros prismes courts fus. à 72-72°,5 et de légères aiguilles fus. à 159° (bloc). Il nous restait à voir à quel acide se rattachent chacun de ces corps.

On a traité le chlorure de l'acide fus. à 89° en solution éthérée par le gaz ammoniac; après un repos de 12 heures à + 5°, il s'était formé un magna de chlorure d'ammonium et d'amide qui fut essoré; la masse traitée par très peu d'eau pour dissoudre le sel ammoniac laissa des cristaux d'amide fus. à 157-158°; l'éther d'essorage évaporé, de même; l'eau ayant servi à enlever le chlorure d'ammonium avait dissous passablement d'amide qui, récupéré par l'éther, fondait au même point. Les divers échantillons, par dissolution à chaud dans 15 p. de benzène, ne virent s'élever leur point de fusion qu'à 159° comme pour l'amide retiré du mélange huileux. Cet amide correspondant à l'acide fus. à 89°, il s'ensuit que l'amide fus. à 72-72°,5 appartient à l'isomère fus. à 92°.

Les deux amides sont notablement solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool absolu, l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, moins dans l'éther, peu solubles à froid dans le benzène et la ligroïne.

Saponification de l'anilide de l'acide fus. à 92° et transformation de ce dernier en acide fus. à 89°. — La saponification est difficile. L'anilide reste inaltéré par ébullition pendant 2 heures avec de l'acide chlorhydrique N/2 et après chauffage à 170° avec de la potasse alcoolique à 7 % pendant 7 heures. Il a fallu se servir de potasse très concentrée dans l'alcool isoamylique et chauffer à 180-190° pendant 4 heures pour avoir une saponification complète; mais, après traitement approprié, on trouve comme acide récupéré, non l'acide primitif fus. à 92° dont on était parti, mais son isomère fus. à 89°; l'acide obtenu ne donne pas de dépression du point de fusion avec l'acide retiré directement du produit d'hydrogénation, mais en donne une de 20° avec l'acide qui avait servi à préparer l'anilide. La formation de l'anilide ou sa décomposition a donc été corrélative d'une isomérisation, le chlorure d'acide étant hors cause.

Saponification des amides. — On pouvait se demander si la saponification des amides, beaucoup plus aisée, conduirait également à une isomérisation.

En milieu chlorhydrique 2N, à l'ébullition pendant 4 heures, la saponification est complète sans aucune isomérisation.

Opère-t-on avec la soude 3N dans les mêmes conditions, les résultats sont différents : l'amide fus. à 72° venant de l'acide fus. à 92° donne l'acide fus. à 89°, tandis que l'amide fus. à 159° venant de l'acide fus. à 89° reproduit son acide générateur.

On a vérifié que les acides soumis à un même temps de chauffage avec la même concentration d'alcali que les amides, ne sont pas modifiés. Ainsi donc, l'amide s'isomérise par saponification là où l'acide reste inchangé.

Mais, si l'on se sert d'alcali plus concentré à une plus haute température, on provoque la modification. L'anilide nous avait fourni un moyen de transformer le premier isomère trouvé en le second, mais nous avions pensé que l'action de la potasse sur l'acide libéré de l'anilide pouvait intervenir. Nous avons chauffé l'acide fus. à 92° (3^{g}) avec la potasse (10^{g}) dans l'alcool isoamylique (15$^{cm^3}$) à 185° pendant 6 heures, puis remplacé l'alcool isoamylique par l'alcool benzylique qui bout plus haut; dans les deux cas, on a une transformation presque totale en isomère fus. à 89°, avec un peu de produit huileux.

Enfin nous avons reconnu qu'il suffisait de chauffer tout simplement l'acide fus. à 92° en tube scellé à 190° pour l'isomériser; en examinant le résultat après 4, 9 et 21 heures, on constate qu'au bout de ce dernier temps la transformation est totale, à peine accompagnée de matière incristallisable. Deux cristallisations dans l'éther de pétrole donnent un acide fondant à 89°, pur. Analyses : trouvé %, C 60,74; H 8,98; C 60,65; H 8,99; P. M. acidim. 158. Théorie : C 60,71; H 8,92; P. M. 158,1.

Cette transformation sans alcali laisse à penser que, dans l'action de la potasse amylique ou benzylique, la température intervient pour une bonne part. Dans ces conditions, la saponification des amides prend une signification encore plus nette. D'autant plus que le chauffage à sec à 180-190° en tube scellé pendant 12 heures ne les modifie pas; la même observation fut faite pour les méthylanilides.

Les transformations dont il vient d'être question peuvent être rassemblées dans le schéma ci-dessous :

Acide fusible à 92° —($SOCl_2$)→ Chlorure d'acide —(NH_3)→ Amide fusible à 72° —(HOK)→ Acide fusible à 89°
Chlorure d'acide —(OH_2)→ Acide fusible à 92°
Amide fusible à 72° —(ClH)→ Acide fusible à 92°
Acide fusible à 92° —(Chauffage à 190°)→ Acide fusible à 89°

Acide fusible à 89° —($SOCl_2$)→ Chlorure d'acide —(NH_3)→ Amide fusible à 159°
Chlorure d'acide —(OH_2)→ Acide fusible à 89°
Amide fusible à 159° —(ClH)→ Acide fusible à 89°
Amide fusible à 159° —(HOK)→ Acide fusible à 89°

Il est évident que pour avoir l'acide fus. à 89°, le plus simple est d'opérer par chauffage à 190°. Cet acide serait ainsi le plus stable des deux isomères.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Méthode de classification des raies Raman dans les cristaux uniaxes.* Note de M. **Jean Cabannes.**

Comme dans la Note précédente [1] nous définirons le vecteur électrique de l'onde lumineuse incidente et le moment induit qui émet la raie Raman par leurs composantes suivant trois axes rectangulaires liés au cristal et numérotés 1, 2, 3. Nous prendrons la direction 3 parallèle à l'axe optique et, dans le cas d'un réseau quaternaire, nous dirigerons en outre les axes 1 et 2 suivant deux des axes binaires du réseau [2].

I. *Groupes ternaires* $(3;\ 3\ m;\ 3\ 2;\ \bar{3};\ \bar{3}\ m)$. — Les oscillations internes du cristal sont symétriques par rapport à l'axe optique ou dégénérées. Les tenseurs relatifs aux oscillations actives dans la diffusion de la lumière satisfont aux conditions suivantes :

Pour les oscillations symétriques,

(T₁) $a_{11} - a_{22} = 0$ et $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 0$;

Pour les oscillations dégénérées,

(T₂) $a_{11} + a_{22} = 0$ et $a_{33} = 0$.

II. *Groupes sénaires.* — Les oscillations dégénérées actives peuvent être symétriques ou antisymétriques par rapport à l'axe optique considéré comme un axe binaire (groupes 6; $6/m$; $6\ m$; $6\ 2$; $6/m\ m$); elles peuvent être symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de réflexion normal à l'axe (groupes $\bar{6}$ et $\bar{6}\ 2$). Ces deux types d'oscillations dégénérées actives sont caractérisés par les égalités

(T₃) $a_{11} + a_{22} = 0$ et $a_{13} = a_{23} = a_{33} = 0$

et

(T₄) $a_{11} = a_{22} = a_{33} = 0$ et $a_{12} = 0$.

III. *Groupes quaternaires.* — Les oscillations actives peuvent être symétriques, antisymétriques ou dégénérées par rapport à l'axe optique. Les

---

(1) *Comptes rendus,* 211, 1940, p. 625.

(2) Nous nous servirons dans cette Note du système de notation des groupes itératifs adopté par la Conférence internationale de Zürich. (Cf. Ch. Mauguin, *Zeitschrift für Kristallographie,* 76, 1931, p. 542.)

tenseurs correspondants sont T_1 (oscillations symétriques), T_3 (oscillations antisymétriques) et T_4 (oscillations dégénérées). Ces tenseurs

(I)

Axe optique parallèle à Ox.

	1 Y	2 Z	3 X
1 Q	★	★	★
2 R	o	a_{11}	★
3 P	o	o	★

Axe optique parallèle à Oy.

	1 Z	2 X	3 Y
1 R	a_{11}	★	o
2 P	o	★	o
3 Q	★	★	★

Axe optique parallèle à Oz.

	1 X	2 Y	3 Z
1 P	★	o	o
2 Q	★	★	★
3 R	★	o	a_{33}

	Axe optique parallèle à Ox	Axe optique parallèle à Oy	Axe optique parallèle à Oz
(T_1)	$I+i=a_{11}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=a_{11}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=a_{33}^2$, $\frac{i}{I}=0$

(II)

Axe optique parallèle à Ox.

	1 Y	2 Z	3 X
1 Q	★	★	★
2 R	a_{21}	$-a_{11}$	★
3 P	a_{31}	a_{32}	★

Axe optique parallèle à Oy.

	1 Z	2 X	3 Y
1 R	a_{11}	★	a_{13}
2 P	a_{21}	★	a_{23}
3 Q	★	★	★

Axe optique parallèle à Oz.

	1 X	2 Y	3 Z
1 P	★	a_{12}	a_{13}
2 Q	★	★	★
3 R	★	a_{32}	o

	Axe optique parallèle à Ox	Axe optique parallèle à Oy	Axe optique parallèle à Oz
(T_2)	$I+i=a_{11}^2+a_{21}^2+a_{31}^2+a_{32}^2$, $\frac{i}{I}=\frac{a_{31}^2+a_{32}^2}{a_{11}^2+a_{21}^2}$	$I+i=a_{11}^2+a_{21}^2+a_{13}^2+a_{23}^2$, $\frac{i}{I}=\frac{a_{21}^2+a_{23}^2}{a_{11}^2+a_{13}^2}$	$I+i=a_{12}^2+a_{13}^2+a_{32}^2$, $\frac{i}{I}=\frac{a_{12}^2+a_{13}^2}{a_{32}^2}$
(T_3)	$I+i=a_{11}^2+a_{21}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=a_{11}^2+a_{21}^2$, $\frac{i}{I}=\frac{a_{21}^2}{a_{11}^2}$	$I+i=a_{12}^2$, $\frac{i}{I}=\infty$
(T'_3)	$I+i=a_{11}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=a_{11}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=0$, –
(T''_3)	$I+i=a_{21}^2$, $\frac{i}{I}=0$	$I+i=a_{21}^2$, $\frac{i}{I}=\infty$	$I+i=a_{12}^2$, $\frac{i}{I}=\infty$
(T_4)	$I+i=2a_{13}^2$, $\frac{i}{I}=\infty$	$I+i=2a_{13}^2$, $\frac{i}{I}=1$	$I+i=2a_{13}^2$, $\frac{i}{I}=1$

caractérisent les trois types de raies Raman des cristaux des groupes 4; $4/m$; $\bar{4}$. Dans les groupes $4\,m$; $4\ 2$; $4/m\ m$; $\bar{4}\ 2$, les oscillations antisymétriques par rapport à l'axe quaternaire se classent en deux types suivant que l'ellipsoïde des réfractivités conserve comme directions principales les

directions numérotées 1 et 2 ou leurs bissectrices. Le tenseur (T_3) devient

soit (T'_3) $a_{11} = -a_{22} \neq 0$ } les autres coefficients
soit (T''_3) $a_{12} \neq 0$ } étant nuls.

Le tableau ci-dessus fait immédiatement connaître l'intensité $I + i$ et la dépolarisation i/I de la lumière diffusée par le cristal éclairé en lumière naturelle, suivant qu'on a affaire à l'un ou l'autre des tenseurs T.

On classera donc les raies Raman d'un uniaxe en orientant successivement l'axe optique suivant le rayon lumineux incident et suivant la normale au plan de diffusion. Le tableau ci-dessous donne les caractères distinctifs des différents types de raies.

	Axe parallèle à Ox.	⟶	Axe parallèle à Oz.
(T_1)	$\frac{i}{I} = 0$	$I + i$ est modifié	$\frac{i}{I} = 0$
(T'_3)	$\frac{i}{I} = 0$	$I + i$ s'annule	—
(T''_3)	$\frac{i}{I} = 0$	$I + i$ reste invariable	$\frac{i}{I} = \infty$
(T^4)	$\frac{i}{I} = \infty$	$I + i$ reste invariable	$\frac{i}{I} = 1$

L'analyse qui fait l'objet de cette Note permet de discuter et d'interpréter l'étude expérimentale de la calcite [3] et du quartz [4].

Les raies 156 et 283 cm^{-1} de la calcite sont du type T_2 (holoédrie ternaire), mais les raies 712 et 1436 de l'ion CO^3 paraissent être du type T_3, ce qui prouverait que les atomes d'oxygène oscillent dans des plans perpendiculaires à l'axe optique. Il est absolument nécessaire d'arriver à une précision plus grande dans les mesures photométriques; les nombreuses tentatives déjà faites montrent l'importance et les difficultés du problème.

Dans le cas du quartz, toutes les raies dégénérées sont du type T_3 et du type T_4; on n'y a pas observé le type T_2. Le cristal agit donc dans la diffusion de la lumière comme s'il avait un axe d'ordre 6.

---

(3) J. Cabannes, *Transactions Faraday Society*, 25, 1929, p. 813; D. Osborne, Thèse de Montpellier, 1932; S. Bhagavantam, *Proceedings Indian Academy of Sciences*, 9, 1940, p. 62.

(4) J. Cabannes et Ch. Bouhet, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 768.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur quelques phénomènes de concentration de la radioactivité.* Note [1] de M. **Edmond Rothé**

Si, d'après certains géophysiciens ou géochimistes, un des traits les plus caractéristiques des substances radioactives est leur extrême dispersion [2], on constate aussi à la surface du globe des phénomènes de concentration de la radioactivité d'une importance primordiale.

Dans ses Mémoires sur les échantillons du fond de l'Océan, recueillis par sa méthode de canon-sondeur, Ch. Snowden Piggot [3] indique que la concentration du radium dans les sédiments du fond de la mer est en général beaucoup plus grande que dans n'importe quelle roche continentale sédimentaire ou même ignée; c'est dans les plus grandes profondeurs qu'elle est la plus grande et surtout dans les régions les plus éloignées des bords continentaux, qui envoient leurs détritus dans la mer; dans ce qu'on appelle *argile rouge*, la concentration peut atteindre $11,7.10^{-12}$ gr. Ra par gramme de matière sèche. De ces faits résultent des conséquences de la plus haute importance au point de vue géologique général.

La présente Note a en vue d'appeler l'attention sur des phénomènes de concentration du radium et du thorium rencontrés au cours de mes recherches sur la radioactivité des roches.

1. Le plus saillant a été observé dans une carrière de rhyolite permienne des environs de Saint-Dié (Lamont, près Saint-Michel-sur-Meurthe-Nompatelize), où ont été extraits des nodules d'argile de couleur violet pâle. Leur radioactivité, mesurée par la méthode des rayons α, dite « des couches d'épaisseurs variables » [4], est la plus élevée de toutes celles que j'aie rencontrées jusqu'à présent dans les divers terrains (minerais contenant chalcolite, autunite, pechblende etc. naturellement mis à part) (n°s 15 et 15 *bis*), tandis que la rhyolite elle-même ne présente qu'une activité moyenne (voir le tableau, n°s 16 et 17). (J'ai d'ailleurs constaté que la forte activité de l'argile avait diminué avec le temps, sans toutefois pouvoir

---

(1) Séance du 9 décembre 1940.

(2) W. Vernadsky, *La Géochimie*, Paris, 1924, p. 355.

(3) *Radium content of ocean-bottom sediments* (*Res. Amer. Journ. Science*, 1923); Mém. n° 811 du Laboratoire Géophysique de la Carnegie Institution, Washington. *Cores samples of the Ocean bottom, Rapport annuel pour* 1936 *de la Smithsonian Institution*, Washington, traduction française de J. Cochin (*Revue hydrographique*, **15**, II, novembre 1938, p. 69).

(4) *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 30-32.

donner de précisions sur ce point, n'ayant pu suivre régulièrement cette variation sur des échantillons rigoureusement identiques.)

Au bas de la même carrière se trouve une boue argileuse riche en fer et manganèse d'activité un peu plus faible que la précédente, bien qu'encore très importante et comme elle due en majeure partie au thorium (14 et 14bis). Je pense qu'il s'agit là d'un exemple frappant de concentration des corps radioactifs, dont le mécanisme mériterait une étude approfondie et qui doit être rapproché de celui de la concentration du manganèse dans les wads ou du thorium dans les placers.

On pouvait prévoir qu'il doit exister une différence appréciable entre des matières argileuses provenant de l'altération de roches éruptives et des dépôts sédimentaires. Des mesures ont été exécutées par la même méthode sur divers échantillons recueillis dans le Puy-de-Dôme par M. Van der Min; elles vérifient complètement les prévisions. Il est remarquable que le kaolin pur est à peu près totalement inactif (1, 2, du tableau), tandis que le granite en décomposition est actif (7). Des argiles diverses, dont la description géologique et minéralogique sera donnée ultérieurement, s'étagent au point de vue radioactif entre celle de Madriat et celle de Volvic (3 à 13). Comme termes de comparaison figurent les chiffres d'une argile du bassin parisien dite de *Créteil* et de Nompatelize, Saint-Michel-sur-Meurthe (14-15 nombres récents, 14bis, 15bis nombres anciens).

2. Au cours de recherches en cours faites sur le terrain sous ma direction par M. Milcoveanu, par la méthode des radiations pénétrantes ([5]), nous avons pu d'autre part constater une concentration de la radioactivité dans une arène granitique (route de Ceyrat à Berzet, Puy-de-Dôme). A plusieurs jours d'intervalle on trouva 18^{I},5 cm^3/sec., tandis que les terrains ou roches environnants n'accusent que 9 à 12^{I}. Une arène moins riche en mica que la précédente fournit le chiffre 15^{I},8. Les mesures de laboratoire (rayons α) ont confirmé ces résultats. Les granits massifs frais ou peu décomposés ont fourni les chiffres (VII, VIII, IX), l'aplite (X), tandis que l'arène a conduit aux courbes (I) à (VI). Les portions de courbes tracées à l'aide de ces nombres (partie presque rectiligne) diffèrent entre elles par le traitement que le sable a subi.

(I), poudre tamisée au 1er tamis; (II), tamisée au tamis 2; (III), tamisée à 2 et repilée; (IV), poudre primitive pilée et tamisée à 2; (V), résidu du tamisage I pilé; (VI), même opération, mais pilage très fin.

([5]) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 892; **203**, 1936, p. 268; **204**, 1937, p. 1835. *Ann. Inst. Phys. Globe, Strasbourg* (3e partie), *Géophysique*, 1939, p. 7.

RADIOACTIVITÉ.

Kaolin, argiles sédimentaires et produits de décomposition de roches éruptives.

Nom.	Activité relative en étalon à l'uranium (masse/gramme). 5,0.	10.	15.	20,0.
1. Kaolin blanc pur (la Bosse)		néant		
2. Kaolin rose (la Bosse)		néant		
3. Argile rouge sableuse (Madriat)	12	23,5	32,7	44
4. Argile (Créteil, bassin de Paris)	50	67,5	83	98
5. Argile rouge sableuse (Combronde)	44	91	198	184
6. Id. (Montcel)	110	164	216	269
7. Granite décomposé (la Bosse)	88	179	272	361
8. Argile intercalation de granit (Saint-Hippolyte)	149	302	452	605
9. Argile jaune (Combronde)	180	321	465	612
10. Roche décomposée blanche (Madriat)	234	366	494	628
11. Id. (Sanadoire)	288	416	532	643
12. Argile verte, intercalation de granite (Toernoël)	331	436	540	648
13. Roche argileuse (Volvic)	343	516	664	792
14. Argile brune (Saint-Michel-sur-Meurthe-Nompatelize)	444	798	1146	1488
14*bis*. Id. (Id.)	680	1220	1770	2240
15. Argile violet pâle (Saint-Michel-sur-Meurthe)	1428	2206	2972	3702
15*bis*. Id. (Id.)	1946	3325	4720	6090
16. Rhyolite (Saint-Michel-sur-Meurthe)	92	124	152	175
17. Id. (Rosskopf)	176	320	464	600

Arène granitique, granit, aplite.

I. Arène passée 1er tamis	364	478	596	712
II. Arène passée 2e tamis	323	446	569	693
III. Autre partie 2e tamis, poudre pilée	331,5	416	504	591
IV. Arène pilée et passée 2e tamis	279	382	486	590
V. Résidus de I, pilés et repassés 1er tamis	178	272	368	464
VI. Pilage et passage 2e tamis	125	227	330	432
VII. Roche fraîche	39,5	90	141	192
VIII. Partiellement décomposée	141	164	186	209
IX. Autre échantillon	104	140	176	212
X. Aplite	91,8	92,3	93,4	95

Les courbes mettent en évidence un effet mécanique qui semble dû au dégagement des émanations radon et théron, mais l'activité reste toujours plus grande que celle des granits ayant également subi le pilage et le tamisage.

3. D'autres effets de concentration ont été observés de la phonolite φ_0, de la roche Sanadoire (Puy-de-Dôme) et au voisinage de filons radifères sur lesquels je reviendrai plus tard en détail. Je signalerai pourtant dès aujourd'hui l'identité remarquable qui existe entre la courbe de cette phonolite et celle de la phonolite φ_1 du Gerbier-des-Joncs et qui met en évidence tout l'intérêt qui s'attache aux courbes de radioactivité à épaisseurs variables [6].

HYDROLOGIE. — *Sur une cause capitale d'erreur possible dans la recherche des azotites, en hydrologie.* Note [1] de M. **Georges Denigès**.

Nous possédons des réactifs très sûrs et très sensibles pour la recherche de l'ion azoteux, en solution. Celui que j'ai proposé, en 1911, sous le nom de *réactif hydrostrychnique* [2], ne laisse rien à désirer sous ce rapport.

J'en ai amélioré la préparation, de façon à en éviter l'insolubilisation lente, sous la forme de chlorozincate, et par suite l'altération, en opérant comme suit :

Mettre, dans un tube à essai, 5^{cm^3} d'une solution à 1 % de sulfate de strychnine, 5^{cm^3} de ClH pur, puis 1^{cm^3} de SO^4H^2 concentré, et ajouter, au mélange, 1 ou 2^g de lamelles de zinc ordinaire, préalablement bien amalgamées.

Après 10 minutes de contact, décanter le liquide qui constitue le réactif voulu. S'il vient à rosir, par le temps, on y promènera l'extrémité d'une lame d'étain qui le décolorera en quelques secondes.

En ajoutant à 20^{cm^3} d'une solution de nitrite de sodium, par exemple, V gouttes d'acide chlorhydrique puis V gouttes de réactif et agitant, on obtient une coloration rouge plus ou moins intense suivant la dose d'azotite.

En observant le liquide sous une épaisseur de 15 à 16^{cm}, dans un tube, on perçoit une coloration rosée, encore appréciable, par comparaison avec un témoin, à la teneur limite de $0^{mg},03$ d'ion nitreux, par litre.

Il est remarquable que la présence de chlorure de sodium, non seulement au degré de salure où il se trouve dans les eaux marines, mais même à une concentration quadruple ou quintuple, ne change rien à la sensibilité du réactif.

---

(6) *Comptes rendus*, **210**, *loc. cit.*

(1) Séance du 16 décembre 1940.

(2) *Bulletin Soc. chim. de France*, 4e série, 9, 1911, p. 537 et 544.

Dans ces conditions, j'ai cherché à appliquer celui-ci à la recherche des azotites dans les eaux océaniques.

Les épreuves directes tentées sur divers échantillons provenant de l'Atlantique et de la Méditerranée, ayant été négatives, prouvaient que ces eaux ne renfermaient pas d'ion nitreux ou, tout au moins, qu'elles n'en contenaient pas une dose supérieure de $0^{mg},03$ par litre.

Ayant essayé de les concentrer au cinquième, pour reculer la limite observable, je suis arrivé au résultat paradoxal suivant : 100^{cm^3} d'une eau marine n'ayant pas donné de coloration par traitement direct avec le réactif hydrostrychnique, étant concentrés à 20^{cm^3} par évaporation, dans une capsule de porcelaine, sur une flamme de gaz assez réduite pour ne pas entraîner une ébullition marquée du liquide, décelaient, dans la portion résiduelle, $0^{mg},66$ d'ion nitreux, par litre, soit $0^{mg},13$ dans le liquide ramené à son volume primitif.

J'obtenais donc ainsi une forte teinte avec le réactif hydrostrychnique, alors qu'à la même concentration et sous l'influence du même réactif l'eau de mer restait incolore. Il y avait par suite, indiscutablement, un apport par l'extérieur, lors de l'évaporation, de produits nitreux.

Deux preuves, l'une indirecte, l'autre directe, furent tout à fait démonstratives à cet égard.

1° En évaporant l'eau marine non plus sur une flamme de gaz mais sur un réchaud électrique, la partie concentrée ne renfermait que des traces d'ion azoteux, voisines de la limite, et la recherche de cet ion fut négative dans le liquide ramené à son volume primitif.

2° En aspirant, pendant l'évaporation, les gaz du pourtour de la flamme chauffante et les faisant traverser une solution d'hydroxyde ou de carbonate de sodium, il était très facile, après barbotage, de constater une forte réaction de $\overline{NO}^2$, dans le liquide.

Des expériences ayant abouti, aux chiffres près, aux mêmes résultats ont été effectuées avec des eaux potables diverses, des solutions bicarbonatées sodiques et de l'eau distillée, tous liquides exempts, initialement, d'azotites.

C'est ainsi que, dans leur résidu de concentration au cinquième, l'eau de la Ville de Bordeaux a décelé $0^{mg},50$ d'ion azoteux par litre, une solution de bicarbonate de sodium à 2^g par litre, $0^{mg},40$ et l'eau distillée, $0^{mg},14$.

Toutes les sources de combustion vive que j'ai essayées ont amené l'absorption de $\overline{NO}^2$ par ces eaux.

D'ailleurs la production de $\overline{NO}^2$ dans les flammes est d'une importance manifeste.

Ainsi, en faisant barboter, pendant 10 minutes et dans 10^{cm^3} d'une solution à 4^g de CO^3NaH par litre, les produits gazeux s'échappant d'une flamme de gaz (de 6 à 7^{cm} de hauteur et d'environ 2^{cm} de diamètre) et appelés par un aspirateur dont la pointe effilée terminale (surface $0^{mm^2},5$, au plus) était placée vers le milieu des bords de la flamme, aussi près que possible d'elle, il a été trouvé $0^{mg},40$ d'ion $\overline{NO}^2$, par litre du liquide laveur.

Comme un calcul simple permet d'attribuer, à la flamme génératrice, une surface approchée de 20^{cm^2}, c'est-à-dire au moins 4000 fois supérieure à celle de la pointe aspiratrice et en admettant, ce que l'expérience confirme, une égale formation de $\overline{NO}^2$ sur tous les points de la surface de la flamme, on en déduit que la totalité de ce combustible produit, en 10 minutes, 16^{mg} d'ion azoteux soit 96^{mg}, c'est-à-dire près de $0^g,10$ par heure.

Conclusions. — Il résulte donc de cette étude :

1° Que les diverses sources de combustion vive produisent, en brûlant à l'air, des quantités importantes d'ion azoteux, dont une proportion très appréciable est absorbée par les eaux qu'on évapore, en capsule ouverte, à l'aide de ces producteurs thermiques.

2° Qu'on s'exposerait, par suite, à des conclusions absolument erronées en recherchant l'ion azoteux dans les eaux après leur concentration, en capsule ouverte, faite à la flamme du gaz, par exemple, puisque dans tous les cas et surtout dans ceux de ces liquides qui renferment des éléments alcalins ou alcalino-terreux (eaux marines; eaux potables; eaux bicarbonatées), l'absorption de produits nitreux, à dose très marquée, est constante pour ces eaux.

3° Qu'il est indispensable, si l'on veut concentrer des eaux naturelles, en vue d'y rechercher des doses très faibles d'ion azoteux, d'opérer par distillation et, de préférence, sous pression réduite, à l'abri, par conséquent, pour le résidu de concentration où devra se rechercher la présence possible de $\overline{NO}^2$, de tout contact avec les gaz provenant de la source chauffante.

M. Charles Jacob fait hommage à l'Académie d'une Notice dont il est l'auteur, *La vie et l'œuvre d'Henri Douvillé* (1846-1937), avec un portrait et une liste bibliographique (Extrait du *Bulletin de la Société géologique de France,* 5e série, t. IX, 1939, pages 321-591).

CORRESPONDANCE.

Mme **Joseph Marty** adresse des remercîments pour la distinction accordée aux travaux de son mari **Joseph Marty** et de son fils **Frédéric Marty** morts au champ d'honneur.

Mme Vve **François Picard** adresse des remercîments pour la distinction accordée aux travaux de son mari.

M. **Alphonse Clavier** remercie l'Académie pour la distinction accordée aux travaux de sa fille **Jeanne Clavier**, décédée.

MM. **Eugène Antoniadi**, **Fernand Baldet**, **Henri Béghin**, **Charles Bertaud**, **Charles Bertrand**, **Jean-Jacques Bounhiol**, **Georges-Albert Boutry**, **René-Guy Busnel**, **Léon Bussard**, **Jean Cabannes**, **Paul Chauchard**, **Charles Courtot**, **Raymond Delaby**, **Henry Des Abbayes**, **Louis Favre**, l'abbé **Paul Fournier**, **Jean-Albert Gautier**, **Henri Giraud**, **Antoine Giroud**, **Lucien Godeaux**, **André Goelzer**, **Pierre Grassé**, **René Guilloton**, **Georges Jeanneney**, **Alfred Kastler**, **Maurice Lebrun**, **Jean-Paul Mathieu**, **Joseph Pérès**, **Henri Perrier de La Bâthie**, **Émile Perrot**, **Albert Portevin**, **Guy Ringenbach**, **Edmond Sergent**, **Max Vachon**, **Henri Vergne** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

MM. **Pierre Bernard**, **André Guinier** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été attribuées pour leurs recherches.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la mesure de Haar.* Note de M. **Henri Cartan**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Soit G un groupe *localement compact* (¹). Toutes les démonstrations connues de l'existence d'une *mesure invariante* par les *translations à gauche* font appel à l'axiome du choix : choix dénombrable si l'on fait sur G des hypothèses convenables de dénombrabilité (Haar), choix général sans

---

(¹) Pour la terminologie, voir N. Bourbaki, *Éléments de Mathématique*, livre III, Topologie générale, chap. I (*Actualités scientifiques*, fasc. 858, 1940).

ces hypothèses [Banach, A. Weil ([2])]. L'*unicité* de la mesure (à un facteur constant près) est démontrée *ensuite*. On peut lever ce paradoxe et *prouver existence et unicité sans l'axiome du choix*. Elles découlent d'une proposition qui n'est pas nouvelle, mais que nous démontrerons sans faire appel à l'existence d'une mesure invariante; la voici :

Théorème d'approximation. — *Soit* $f \in \mathcal{C}$ ([3]), ε *un nombre* > 0, *et* V *un voisinage de l'unité* (*dans* G) *tel que*

$$y^{-1}x \in V \quad \text{entraîne} \quad |f(x) - f(y)| \leqq \varepsilon.$$

Soient $g \in \mathcal{C}$, *telle que* $g = 0$ *en dehors de* V. *Alors, pour tout* $\alpha > \varepsilon$, *on peut trouver des* $s_i \in G$ *en nombre fini, et des constantes* $c_i > 0$, *de manière que l'on ait, pour tout* $x \in G$,

$$\left| f(x) - \sum_i c_i g(s_i^{-1} x) \right| \leqq \alpha. \tag{1}$$

2. Rappelons d'abord quelques résultats connus ([2]). Soit $\mathcal{F}$ la famille des fonctions f bornées et $\geqq 0$, telles que l'ensemble $f > 0$ soit relativement compact, et qu'il existe $\eta > 0$ et un ensemble ouvert sur lequel on a $f \geqq \eta$. Si $f \in \mathcal{F}$ et $\varphi \in \mathcal{F}$, on désigne par $(f:\varphi)$ la borne inférieure (*non nulle*) des $c > 0$ tels qu'il existe des $s_i \in G$ et des $c_i > 0$ $\left(\sum_i c_i = c\right)$ satisfaisant à

$$f(x) \leqq \sum_i c_i \varphi(s_i^{-1} x) \quad \text{pour tout } x \in G.$$

On a $1/(g:f) \leqq (f:\varphi)/(g:\varphi) \leqq (f:g)$.

Prenons une fois pour toutes une $f_0 \in \mathcal{C}$, et posons

$$I_\varphi(f) = (f:\varphi)/(f_0:\varphi) \qquad [1/(f_0:f) \leqq I_\varphi(f) \leqq (f:f_0)].$$

Pour chaque $\varphi \in \mathcal{F}$, $I_\varphi(f)$ est une fonction de $f \in \mathcal{C}$, *invariante à gauche* [si l'on pose $f_s(x) = f(s^{-1}x)$, on a $I_\varphi(f_s) = I_\varphi(f)$], *homogène* [$I_\varphi(cf) = cI_\varphi(f)$ pour c constant > 0], *croissante et convexe*

$$[f \leqq f_1 + f_2 \quad \text{entraîne} \quad I_\varphi(f) \leqq I_\varphi(f_1) + I_\varphi(f_2)].$$

([2]) Voir A. Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques* (*Actualités scient.*, fasc. 900, 1940). Nous renvoyons, pour la bibliographie, à cet ouvrage dont nous adoptons les notations et dont nous nous sommes inspiré pour les démonstrations.

([3]) $\mathcal{C}$ désignera la famille des fonctions définies sur G, continues et $\geqq 0$, non identiquement nulles, et telles que l'ensemble $f > 0$ soit relativement compact.

De plus

LEMME. — *Étant données des $f_i \in \mathcal{C}$ en nombre fini, et des quantités $\rho > 0$ et $\Lambda > 0$, il existe un voisinage* U *de l'unité tel que l'on ait*

$$I_\varphi\left(\sum_i \lambda_i f_i\right) \leqq \sum_i \lambda_i I_\varphi(f_i) \leqq I_\varphi\left(\sum_i \lambda_i f_i\right) + \rho,$$

pour toute $\varphi \in \mathcal{F}_U$ (4), *et quelles que soient les constantes $\lambda_i \leqq \Lambda$.*

3. *Démonstration du théorème d'approximation.* — D'après les hypothèses, on a

$$(2) \qquad [f(x) - \varepsilon]\, g(s^{-1}x) \leqq f(s)\, g(s^{-1}x) \leqq [f(x) + \varepsilon]\, g(s^{-1}x).$$

α étant donné $> \varepsilon$, déterminons $\eta > 0$ assez petit pour que $(f : g^\star)\eta < \alpha - \varepsilon$; $g^\star$ désigne la fonction définie par $g^\star(x) = g(x^{-1})$. Puis soit W un voisinage de l'unité assez petit pour que

$$y^{-1}x \in W \qquad \text{entraîne} \quad |g(x) - g(y)| \leqq \eta.$$

Il existe des $s_i \in G$, en nombre fini, tels que les ensembles $s_i W$ recouvrent l'ensemble où $f > 0$; puis il existe (5) des $h_i \in \mathcal{C}$ telles que $h_i = 0$ en dehors de $s_i W$, et $\sum_i h_i = 1$ en tout point où $f > 0$. On a alors

$$h_i(s) f(s) [g(s_i^{-1}x) - \eta] \leqq h_i(s) f(s)\, g(s^{-1}x) \leqq h_i(s) f(s) [g(s_i^{-1}x) + \eta].$$

Sommons par rapport à i, et comparons à (2); on obtient

$$[f(x) - \varepsilon]\, g(s^{-1}x) - \eta f(s) \leqq \sum_i h_i(s) f(s)\, g(s_i^{-1}x) \leqq [f(x) + \varepsilon]\, g(s^{-1}x) + \eta f(s),$$

inégalité entre des fonctions de s dont nous allons prendre le I_φ, en remarquant que

$$I_\varphi[g(s^{-1}x)] = I_\varphi[g^\star(x^{-1}s)] = I_\varphi(g^\star).$$

Il vient

$$[f(x) - \varepsilon]\, I_\varphi(g^\star) - \eta\, I_\varphi(f) \leqq I_\varphi\left[\sum_i h_i f g(s_i^{-1}x)\right] \leqq [f(x) + \varepsilon]\, I_\varphi(g^\star) + \eta\, I_\varphi(f).$$

Mais

$$I_\varphi(f)/I_\varphi(g^\star) \leqq (f : g^\star) = \frac{\beta - \varepsilon}{\eta} \qquad (\beta \text{ étant } < \alpha),$$

(4) $\mathcal{F}_U$ désigne l'ensemble des $\varphi \in \mathcal{F}$ qui s'annulent en dehors de U. Pour la démonstration de ce lemme, voir A. WEIL, *loc. cit.*, p. 36.

(5) Voir DIEUDONNÉ, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 593.

d'où

$$(3) \qquad f(x) - \beta \leqq \mathrm{I}_\varphi\left[\sum_i \frac{g(s_i^{-1}x)}{\mathrm{I}_\varphi(g^\star)} h_i f\right] \leqq f(x) + \beta.$$

Appliquons le lemme aux fonctions $f_i = h_i f$, en posant $\lambda_i = g(s_i^{-1}x)/\mathrm{I}_\varphi(g^\star)$ [quantités $\leqq \Lambda = (f_0 : g^\star)\sup g$], et prenant $\rho = \alpha - \beta$. Il vient, pour $\varphi \in \mathcal{F}_\mathrm{U}$ (U convenable), et en posant $\mathrm{I}_\varphi(h_i f)/\mathrm{I}_\varphi(g^\star) = c_i$,

$$\mathrm{I}_\varphi\left[\sum_i \frac{g(s_i^{-1}x)}{\mathrm{I}_\varphi(g^\star)} h_i f\right] \leqq \sum_i c_i g(s_i^{-1}x) \leqq \mathrm{I}_\varphi\left[\sum_i \frac{g(s_i^{-1}x)}{\mathrm{I}_\varphi(g^\star)} h_i f\right] + \rho,$$

ce qui, combiné avec (3), donne l'inégalité (1) du théorème d'approximation.

4. *Existence de la mesure invariante.* — Il faut prouver l'existence d'une fonctionnelle $\mathrm{I}(f)$, définie et > 0 pour $f \in \mathcal{C}$, additive, et telle que $\mathrm{I}(f_s) = \mathrm{I}(f)$. Pour cela, il suffit de prouver que, pour chaque f, $\mathrm{I}_\varphi(f)$, considérée comme fonction de φ, a une limite suivant le filtre qui a pour base les $\mathcal{F}_\mathrm{U}$. L'existence d'une limite sera assurée si l'on prouve, pour tout $f \in \mathcal{C}$ et tout $\varepsilon > 0$, l'existence d'un U tel que $\varphi \in \mathcal{F}_\mathrm{U}$ et $\psi \in \mathcal{F}_\mathrm{U}$ entraînent

$$|\mathrm{I}_\varphi(f) - \mathrm{I}_\psi(f)| \leqq \varepsilon.$$

La limite $\mathrm{I}(f)$ sera alors une fonction *additive* de f, en vertu du lemme.

Or, soient donnés $f \in \mathcal{C}$ et $\gamma > 0$; déterminons, par le théorème d'approximation, une $g \in \mathcal{C}$, des s_i et des c_i qui satisfassent à (1) pour un $\alpha < \gamma$; puis, d'après le lemme, un U tel que $\varphi \in \mathcal{F}_\mathrm{U}$ entraîne

$$\mathrm{I}_\varphi(f) - \gamma \leqq \left(\sum_i c_i\right) \mathrm{I}_\varphi(g) \leqq \mathrm{I}_\varphi(f) + \gamma.$$

Opérons de même avec f_0 telle que $\mathrm{I}_\varphi(f_0) = 1$ pour toute φ, et en prenant la même g; il vient une inégalité analogue. Ces deux inégalités, appliquées à deux fonctions φ et ψ, prouvent que $\mathrm{I}_\varphi(f)$ et $\mathrm{I}_\psi(f)$ sont voisins dès que φ et ψ appartiennent à un $\mathcal{F}_\mathrm{U}$ convenable. C. Q. F. D.

MÉCANIQUE. — *Sur la stabilité des régulations à impulsions retardées ou amorties.* Note de M. **Léon Nisolle**, présentée par M. Henri Villat.

Le mouvement d'une régulation à impulsion retardée et amortie, dont le type est le réglage du chauffage d'une enceinte, est régi par l'équation

intégrodifférentielle

$$\mathrm{L}(u) = \frac{1}{\varphi}\int_{-\infty}^{t} u(s)\,\frac{\partial}{\partial s}g(t-s)\,ds, \tag{1}$$

dans laquelle $\mathrm{L}(u)$ est une forme différentielle linéaire d'ordre n à coefficients constants, u, l'écart relatif d'une variable du mouvement par rapport à l'équilibre, φ le décrément, et $g(t)$ une fonction calculée ou relevée expérimentalement, qui est nulle de $t=0$ à $\tau=t_r$, croît de 0 à 1 pour $t_r < t < t_a$, et vaut 1 pour $t > t_a$; t_r peut être nul et t_a peut être infini.

En tenant seulement compte du retard t_r, et le prenant comme unité de temps, (1) devient

$$\mathrm{L}(u) = -\frac{1}{\varphi}u(t-1). \tag{2}$$

En pratique, pour établir les conditions de stabilité, on exprime dans (2), $u(t-1)$ en série de Taylor, limitée à quelques termes, et l'on applique les critères de Hurwitz à l'équation différentielle linéaire ainsi obtenue.

Pour $\mathrm{L}(u)$ du premier ordre, c_0 étant le coefficient de u' et 1 celui de u, les résultats sont, selon la valeur de $1/c_0\varphi$,

$\frac{1}{c_0\varphi} = 0$	$\frac{1}{1+\sqrt{2}}$	1
Apériodisme	Oscill. amorties	(Instabilité) Oscill. divergentes

Cette méthode prête à objections, en particulier parce que, si l'on prend assez de termes à la série de Taylor, l'équation finale aura au moins un de ses coefficients négatifs, et l'on devra conclure à l'instabilité, contrairement parfois à l'expérience.

D'ailleurs (2) peut s'intégrer successivement de proche en proche, pour des tronçons de temps égaux à 1; et les résultats ci-dessus sont mis en défaut par la solution ainsi trouvée.

La méthode suivante, qui est la transposition à (2), de la méthode classique des solutions particulières de la forme $u = \mathrm{C}.e^{zt}$, conduit à des résultats exacts. L'équation donnant les valeurs caractéristiques z est

$$\mathrm{F}(z) \equiv \mathrm{L}(z) + \frac{1}{\varphi}.e^{-z} = 0, \tag{3}$$

qui est transcendante, et dont aucune racine ne doit avoir, pour la stabilité, de partie réelle positive.

Pour s'en assurer, on peut, si $\mathrm{L}(u)$ est du 1er ordre, construire dans le

demi-plan $x > 0$, de la variable z, les courbes $R(x, y) = 0$, et $I(x, y) = 0$, représentant les parties réelles et imaginaires de $F(z)$: elles ne doivent pas s'y couper.

Si $L(u)$ est d'ordre plus élevé, il est plus expéditif d'étudier le résidu logarithmique de $F(z)$ sur un contour composé d'une demi-circonférence de centre O, de rayon croissant indéfiniment, passant dans le demi-plan des $x > 0$, et le diamètre yOy' de cette demi-circonférence : $F(z)$ n'ayant pas de pôle à distance finie, et le maximum du module de $(1/\varphi)e^{-z}$ pour $x > 0$, étant $1/\varphi$, les racines dans cette région ont un module limité. Leur nombre est donc égal à l'indice de $I(x, y)/R(x, y)$ sur ce contour et par suite cet indice doit être nul. Or sur la demi-circonférence l'indice relatif à $F(z)$ est égal à l'indice relatif à $L(z)$, lequel vaut 2 pour le 2ᵉ et le 3ᵉ ordre, 4 pour le 4ᵉ et le 5ᵉ ordre, etc. Finalement donc, par symétrie il suffira que l'indice sur le demi-axe Oy de O à $+\infty$, soit 1 pour le 2ᵉ et le 3ᵉ ordre, 2 pour le 4ᵉ et le 5ᵉ, etc.

On trouve ainsi pour le 1ᵉʳ ordre les conditions suivantes du mouvement selon la valeur de $1/c_0\varphi$:

$\frac{1}{c_0\varphi} = 0$	$e^{-\left(1+\frac{1}{c_0}\right)}$	$\frac{y_0}{\sin y_0}$	$+\infty$
Pseudo-apério.	Oscill. amorties	(Instabilité) Oscill. divergentes	

avec

$$\tang y_0 = -c_0 y_0.$$

La limite exacte de stabilité est donc supérieure de 60 % et la limite d'apériodicité inférieure, de 20 %, aux limites auxquelles conduit la méthode usuelle.

On peut également calculer les coefficients C_i de la série $\Sigma C_i e^{z_i t}$, qui représente $u(t)$, en écrivant que cette série possède pour $t = 0$, un contact d'ordre $(p - 1)$, p étant infini, avec la solution (2), convenant entre 0 et 1. Les C_i sont donnés par un système linéaire à une infinité d'inconnues. La solution pour chacun d'eux se présente sous la forme d'une somme de $(n + 1)$, produits infinis qui sont convergents. On a ainsi un deuxième moyen pour résoudre l'équation (2).

La même méthode d'étude de la stabilité, par la recherche de solutions particulières en e^{zt}, réussit encore avec l'équation générale (1). L'équation aux valeurs caractéristiques est alors

$$L(z) = -\frac{1}{\varphi}\int_0^{+\infty} e^{-zx}\frac{\partial}{\partial x}g(x)\,dx. \tag{4}$$

Selon la forme de $g(t)$ elle est, ou bien transcendante et plus générale que (3), ou bien algébrique.

L'étude des conditions de stabilité par cette méthode permet les conclusions suivantes, relativement aux régulations à impulsions retardées et amorties :

a. Tous les coefficients de la forme $L(u)$ doivent être positifs;

b. Si $L(u)$ est du premier ou du second ordre, le retard et l'amortissement sont toujours nuisibles, en ce qu'ils peuvent provoquer des oscillations et obliger pour les éviter à réduire la précision du réglage;

c. Si $L(u)$ est d'ordre plus élevé, les effets sont souvent les mêmes, cependant ils peuvent aussi être inverses. La régulation est ainsi rendue plus stable qu'elle ne le serait en l'absence de retard et d'amortissement.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Sur la théorie du spin*. Note (1) de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons n systèmes de nombres formés chacun de m unités complexes, indépendants les uns des autres et que nous supposons représentés par les matrices carrés de même rang r, $A_i^{(p)}$, $A_j^{(p)}$, ... $(p = 1, 2, \ldots, n)$ $(i, j, \ldots = 1, 2, \ldots, m)$. Au moyen de ces nombres nous pouvons former les nouvelles grandeurs

$$P_i = \frac{1}{n}\left[\sum_{1}^{n}{}_{p} A_i^{(p)}\right], \qquad P_{(ij)} = \frac{1}{n}\left[\sum_{1}^{n}{}_{p} A_i^{(p)} A_j^{(p)}\right],$$

$$P_{i,j} = \frac{1}{n(n-1)}\left[\sum_{1}^{n}{}_{\substack{p,q\\(p\neq q)}} A_i^{(p)} A_j^{(q)}\right],$$

$$P_{i,j,k} = \frac{1}{n(n-1)(n-2)}\left[\sum_{1}^{n}{}_{p,q,r} A_i^{(p)} A_j^{(q)} A_k^{(r)}\right],$$

$$P_{i,j,\ldots,k,n} = \frac{1}{n!}\left[\sum_{p,q,r,\ldots,s} A_i^{(p)} A_j^{(q)} \ldots A_n^{(s)}\right].$$

(1) Séance du 9 décembre 1940.

On voit facilement que ces nombres obéissent aux lois de multiplication

$$P_i P_j = \frac{1}{n} P_{(ij)} + \frac{n-1}{n} P_{i,j},$$

$$\underbrace{P_{i,j,\dots,k}}_{m} P_l = \frac{1}{n}[P_{il,j,\dots,k} + P_{i,jl,\dots,k} + P_{i,j,\dots,kl}] + \frac{n-m}{n} P_{i,j,\dots,k,l}, \quad m<n$$

$$\underbrace{P_{i,j,\dots,k}}_{n} P_l = \frac{1}{n}[P_{il,j,\dots,k} + P_{i,jl,\dots,k} + P_{i,j,\dots,kl}].$$

Connaissant des relations entre les nombres $A_i^{(p)}$, $A_j^{(p)}$, $A_k^{(p)}$, de chaque système, ces formules de composition permettent d'établir des relations entre les P_i.

En particulier, si les nombres $A_i^{(p)}$ forment n systèmes de trois matrices de spin $\sigma_i^{(p)}$ satisfaisant aux relations

$$\sigma_i^{(p)}\sigma_j^{(p)} = -\sigma_j^{(p)}\sigma_i^{(p)} = i\sigma_k^{(p)}, \qquad \sigma_i^{(p)}\sigma_i^{(p)} = 1, \qquad \sigma_i^{(p)}\sigma_j^{(q)} = \sigma_j^{(q)}\sigma_i^{(p)},$$

les relations précédentes deviennent

$$P_i = \frac{1}{n}\left(\sum_1^n{}_p \sigma_i^{(p)}\right), \qquad P_i P_j = \frac{1}{n} i P_k + \frac{n-1}{n} P_{i,j}.$$

Nous en tirons la formule

$$P_i P_j - P_j P_i = \frac{2}{n} i P_k.$$

D'autre part, si l'on définit le spin selon la manière ordinaire comme le moment cinétique S complétant le moment classique

$$m_k = -\frac{h}{2\pi i}\left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}\right),$$

de façon que l'on ait pour le moment cinétique total $\vec{N} = \vec{M} + \vec{S}$, la relation

$$N_i N_j - N_j N_i = \frac{h}{2\pi i} S_k,$$

on doit avoir

$$S_i S_j - S_j S_i = \frac{h}{2\pi i} S_k.$$

Si l'on introduit maintenant la matrice de spin du corpuscule de spin $(n/2)(h/2\pi)$ sous la forme

$$S_i = -\frac{n}{2}\frac{h}{2\pi}\chi_i,$$

il vient

$$\chi_i\chi_j - \chi_j\chi_i = \frac{2}{n} i\chi_k.$$

Les matrices de spin χ_i doivent donc satisfaire aux mêmes relations que celles auxquelles satisfont les P_i précédents. On peut donc prendre pour matrice de spin

$$\chi_i = \frac{1}{n}\left[\sum_{1}^{n}{}_p \sigma_i^{(p)}\right].$$

Pour déterminer les valeurs propres de ces matrices, les relations précédentes permettent de construire, par élimination, les équations caractéristiques.

On trouve, par exemple, pour les différentes valeurs de n

n.		n.	
2	$P_i^3 - P_i = 0,$	4	$4P_i^5 - 5P_i^3 + P_i = 0,$
3	$9P_i^4 - 10P_i^2 + 1 = 0,$	5	$625P_i^6 - 875P_i^4 + 259P_i^2 - 9 = 0.$

On voit ainsi facilement que, si n est pair, P_i admet les valeurs propres

$$0, \quad \pm\frac{2}{n}, \quad \frac{\pm 2k}{n}, \quad \ldots, \quad \pm 1 \qquad \left(k = 0,\ 1,\ \ldots,\ \frac{n}{2}\right),$$

tandis que, si n est impair, P_i admet les valeurs propres

$$\pm\frac{1}{n}, \quad \pm\frac{3}{n}, \quad \ldots, \quad \pm\frac{2k+1}{n}, \quad \pm 1 \qquad \left(k = 0,\ 1,\ \ldots,\ \frac{n-1}{2}\right).$$

La matrice S_i admet donc dans le premier cas les valeurs propres

$$\pm\frac{kh}{2\pi} \qquad \left(k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ \frac{n}{2}\right),$$

et dans le second cas les valeurs propres

$$\pm\left(k + \frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi} \qquad \left(k = 0,\ 1,\ \ldots,\ \frac{n-1}{2}\right).$$

Ces valeurs sont donc toutes un nombre entier de fois $h/2\pi$ dans le premier cas, toutes un nombre demi-entier de fois $h/2\pi$ dans le second cas.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une interprétation géométrique des équations de Maxwell dans le vide.* Note (1) de M. **Jean Mariani**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons considéré (2) le champ électromagnétique comme l'opérateur infinitésimal du groupe des rotations vectorielles à six paramètres de l'espace-temps, défini en fonction des transformations infinitésimales de base par

$$X = e_1 X_1 + e_2 X_2 + e_3 X_3 + e_4 X_4 + e_5 X_5 + e_6 X_6; \tag{1}$$

les e_i sont des constantes qui peuvent être regardées comme des coordonnées dans un espace à six dimensions; leur variation en fonction du temps dans un tel espace supposée décrite par la transformation $S(t)$, s'obtient par l'équation opérationnelle

$$S^{-1} X S = X'; \tag{2}$$

les transformations dont nous disposons sont, d'après notre Note citée, les rotations et les homothéties; si nous écartons les homothéties comme se rapportant au point matériel électrisé, l'étude de la variation du champ électromagnétique dans le temps ne doit faire intervenir que le groupe des rotations; pour un intervalle de temps dt, on aura : $S = I + Y\,dt$, avec $Y = \sum_{i=1}^{6} \alpha_i X_i$; on aura donc

$$(3)\quad [1 - (\alpha_1 X_1 + \ldots + \alpha_6 X_6)\,dt][e_1 X_1 + \ldots + e_6 X_6][1 + (\alpha_1 X_1 + \ldots + \alpha_6 X_6)\,dt] = e'_1 X_1 + \ldots + e'_6 X_6,$$

ce qui donne finalement, en tenant compte des crochets,

$$X_i X_k - X_k X_i = \sum_{S} c_{ik}^{S} X_S,$$

$$\frac{d_{ek}}{dt} = \sum_{i,s} \alpha X_i c_{ik}^{s} e_s; \tag{4}$$

Les valeurs des c_{ik}^{s} correspondant au groupe des rotations permettent

---

(1) Séance du 16 décembre 1940.

(2) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 430.

de ramener (4) à la forme

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{de_1}{dt}=\alpha_2 e_3-\alpha_3 e_2+\alpha_5 e_6-\alpha_6 e_5, & \dfrac{de_4}{dt}=\alpha_2 e_6-\alpha_3 e_5+\alpha_5 e_3-\alpha_6 e_2;\\ \dfrac{de_2}{dt}=\alpha_3 e_1-\alpha_1 e_3+\alpha_6 e_4-\alpha_4 e_6, & \dfrac{de_5}{dt}=\alpha_3 e_4-\alpha_1 e_6+\alpha_6 e_1-\alpha_4 e_3;\\ \dfrac{de_3}{dt}=\alpha_1 e_2-\alpha_2 e_1+\alpha_4 e_5-\alpha_5 e_4, & \dfrac{de_6}{dt}=\alpha_1 e_5-\alpha_2 e_4+\alpha_4 e_2-\alpha_5 e_1. \end{cases}$$

L'opérateur X doit se changer lui-même par la transformation, ce qui donne

$$(6)\qquad S^{-1}XS=\rho X,$$

pour S infiniment près de I, $\rho=I+\sigma\,dt$ et

$$(7)\qquad \frac{de_i}{dt}=\sigma e_i.$$

En substituant (7) dans (5), on obtient un système algébrique, dont le déterminant à six lignes et six colonnes doit s'annuler; en fait il se décompose en deux autres, représentés par les équations

$$(8)\quad \begin{cases} \sigma^3+\sigma[(\alpha_1+\alpha_4)^2+(\alpha_2+\alpha_5)^2+(\alpha_3+\alpha_6)^2]=0,\\ \sigma^3+\sigma[(\alpha_1-\alpha_4)^2+(\alpha_2-\alpha_5)^2+(\alpha_3-\alpha_6)^2]=0. \end{cases}$$

Admettons maintenant que la rotation infinitésimale conserve la longueur respective des vecteurs $\vec{e}(e_1, e_2, e_3)$ et $\vec{\varphi}(e_4, e_5, e_6)$; on aura les équations

$$(9)\quad \begin{cases} \alpha_1 e_1+\alpha_2 e_2+\alpha_3 e_3=0, & \alpha_1 e_4+\alpha_2 e_5+\alpha_3 e_6=0;\\ \alpha_4 e_1+\alpha_5 e_2+\alpha_6 e_3=0, & \alpha_4 e_4+\alpha_5 e_5+\alpha_6 e_6=0. \end{cases}$$

(5) et (7) nous donnent alors les relations

$$(10)\quad \begin{cases} \alpha_1\alpha_5-\alpha_2\alpha_4=0,\\ \alpha_3\alpha_4-\alpha_1\alpha_6=0,\\ \alpha_2\alpha_6-\alpha_5\alpha_3=0. \end{cases}$$

qui signifient que les vecteurs $\vec{\alpha}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ et $\vec{\beta}(\alpha_4, \alpha_5, \alpha_6)$ sont parallèles entre eux; d'autre part, dans (7), σ doit être purement imaginaire : $\sigma=i\sigma'$, pour que les solutions en $e^{\pm\sigma t}$ de (7) soient bornées à l'infini; les équations (8) s'écrivent alors en posant $\alpha_4=i\beta_4$; $\alpha_5=i\beta_5$; $\alpha_6=i\beta_6$,

$$(11)\qquad i\sigma'[-\sigma'^2+(\alpha_1^2+\alpha_2^2+\alpha_3^2)-(\beta_4^2+\beta_5^2+\beta_6^2)\pm 2i(\alpha_1\beta_4+\alpha_2\beta_5+\alpha_3\beta_6)]=\sigma.$$

Si nous rejetons la solution banale $\sigma' = 0$, le terme entre crochet doit être nul; en comparant avec (10), on voit que l'un des vecteurs $\vec{\alpha}$ ou $\vec{\beta}$ est identiquement nul; ce ne peut être $\vec{\alpha}$, car on aurait la relation impossible $-\sigma'^2 - \beta^2 = 0$; c'est donc $\vec{\beta}$; finalement (11) se réduit à

$$\sigma' = \pm\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2}; \tag{12}$$

les équations (5) dégénèrent alors en les rotations purement spatiales

$$\left\{\begin{array}{lll} \dfrac{de_1}{dt} = \alpha_2 e_3 - \alpha_3 e_2; & \dfrac{de_3}{dt} = \alpha_1 e_2 - \alpha_2 e_1; & \dfrac{de_5}{dt} = \alpha_3 e_4 - \alpha_1 e_6; \\ \dfrac{de_2}{dt} = \alpha_3 e_1 - \alpha_1 e_3; & \dfrac{de_4}{dt} = \alpha_2 e_6 - \alpha_3 e_5; & \dfrac{de_6}{dt} = \alpha_1 e_5 - \alpha_2 e_4. \end{array}\right. \tag{13}$$

On peut vérifier que les trois vecteurs $\vec{e}(e_1, e_2, e_3)$, $\vec{\varphi}(e_4, e_5, e_6)$ et $\vec{\alpha}'$ sont orthogonaux entre eux et que, de plus, $(e)^2 = (\varphi)^2$, comme l'exige la théorie électromagnétique. Développons maintenant en intégrale de Fourier en rassemblant les e_k en sommes de la forme $e_1 + i\varphi_1$, $e_2 + i\varphi_2$, $e_3 + i\varphi_3$, avec $\varphi_1 = -ie_4$, $\varphi_2 = -ie_5$, $\varphi_3 = -ie_6$, les φ_i étant réels, comme nous oblige à le faire la décomposition du déterminant (8); on aura par définition, si $F_k = F_k(x, y, z, t)$, $\Gamma_k = \Gamma_k(x, y, z, t)$,

$$e_k + i\varphi_k = \int_{-\infty}^{+\infty} (F_k + i\Gamma_k)\, e^{-i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{r} \qquad \text{ou} \qquad F_k + i\Gamma_k = \int_{-\infty}^{+\infty} (e_k + i\varphi_k)\, e^{i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{\alpha}$$

$$\left[(\vec{\alpha}\vec{r}) = \alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z;\ d\vec{\alpha} = d\alpha_1\, d\alpha_2\, d\alpha_3;\ d\vec{r} = dx\, dy\, dz\right] \qquad (k = 1, 2, 3), \tag{14}$$

et de même

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial(F_k + i\Gamma_k)}{\partial t} = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dt}(e_k + i\varphi_k)\quad e^{i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{\alpha}, \\ \dfrac{1}{i}\dfrac{\partial}{\partial y}(F_3 + i\Gamma_3) = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} (e_3 + i\varphi_3)\alpha_2\, e^{i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{\alpha}, \\ \dfrac{1}{i}\dfrac{\partial}{\partial z}(F_2 + i\Gamma_2) = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} (e_2 + i\varphi_2)\alpha_3\, e^{i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{\alpha}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots, \end{array}\right. \tag{15}$$

ce qui donne, par exemple,

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{d}{dt}(e_1 + i\varphi_1) + \alpha_3(e_2 + i\varphi_2) - \alpha_2(e_3 + i\varphi_3)\right] e^{i(\vec{\alpha}\vec{r})}\, d\vec{\alpha} \\ &\quad = \frac{\partial}{\partial t}(F_1 + i\Gamma_1) + \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}(F_2 + i\Gamma_2) - \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial y}(F_3 + i\Gamma_3) \\ &\quad = \frac{\partial}{\partial t}(F_1 + i\Gamma_1) + \frac{\partial}{\partial y}(iF_3 - \Gamma_3) - \frac{\partial}{\partial z}(iF_2 - \Gamma_2) = 0; \end{aligned} \tag{16}$$

d'où, en séparant le réel de l'imaginaire,

$$(17)\qquad \frac{\partial F_1}{\partial t}=\frac{\partial \Gamma_3}{\partial y}-\frac{\partial \Gamma_2}{\partial z};\qquad \frac{\partial \Gamma_1}{\partial t}=\frac{\partial F_2}{\partial z}-\frac{\partial F_3}{\partial y};\qquad \ldots,$$

posant alors $F_1=H_x$; $F_2=H_y$; $F_3=H_z$; $\Gamma_1=E_x$; $\Gamma_2=E_y$; $\Gamma_3=E_z$, on obtient ainsi les équations de Maxwell dans le vide, qui constituent donc une représentation fonctionnelle du groupe des rotations.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les opérateurs de la mécanique ondulatoire.* Note (1) de M. **Jean Roubaud-Valette**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les quatre matrices fondamentales de Dirac α_1, α_2, α_3, α_4 peuvent être écrites

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= u_1 v_4 + u_2 v_3 + u_3 v_2 + u_4 v_1,\\
\alpha_2 &= i(u_1 v_4 - u_2 v_3 + u_3 v_2 - u_4 v_1),\\
\alpha_3 &= u_1 v_3 - u_2 v_4 + u_3 v_1 - u_4 v_2,\\
\alpha_4 &= u_1 v_1 + u_2 v_2 - u_3 v_3 - u_4 v_4,\\
1 &= u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 + u_4 v_4.
\end{aligned}$$

Les termes u, v admettent la multiplication contractée

$$u_i v_J u_r v_S = \delta_{Jr} u_i v_S.$$

Posons $(eA_k/c)=\sigma_k$, $(ev/c)=\sigma_4$ et supposons que

$$(\overrightarrow{P_k u_\lambda}) = u_\lambda.(-\sigma_k) \quad \text{et} \quad (\overrightarrow{P_k v_\lambda}) = (\overleftarrow{v_\lambda P_k}) = v_\lambda \sigma_k;$$

$\rightarrow$ indique la multiplication à droite, $\leftarrow$ la multiplication à gauche.

Remarquons que

$$P_k(u_i v_J) = (P_k u_i)\times v_J + u_i \times (P_k v_J) = u_i v_J(\sigma_k - \sigma_k) = 0$$

et, par suite,

$$\overrightarrow{P_k(u_\lambda \varphi_\lambda)} = u_\lambda.(P_k\varphi_\lambda) + (P_k u_\lambda).\varphi_\lambda = u_\lambda\left(+\frac{1}{\chi}\frac{\partial}{\partial x^k}-\sigma_k\right)\varphi_\lambda$$

et

$$(\overleftarrow{\varphi^*_\lambda v_\lambda) P^*_k} = \overrightarrow{P^*_k(v_\lambda \varphi^*_\lambda)} = v_\lambda\left(-\frac{1}{\chi}\frac{\partial}{\partial x^k}-\sigma_k\right)\varphi^*_\lambda,$$

puisque $P^*_k. = -P_k.$.

(1) Séance du 16 décembre 1940.

L'opérateur de Dirac $[P_i\alpha_i + P_4 + \alpha_4\, moc]$ appliqué à

$$U_1\varphi_1 + U_2\varphi_2 + U_3\varphi_3 + U_4\varphi_4$$

donne, en séparant les composantes sur les U_i, les quatre équations de Dirac. L'opérateur conjugué appliqué *à gauche* à $\sum_\lambda \varphi_\lambda^* \nu_\lambda$ donne les équations conjuguées.

Cette méthode permet de passer au cas de la fusion de n corpuscules dont certains peuvent posséder une charge électrique. Pour les corpuscules neutres ($e = 0$),

$$P_k U_\lambda = \left(\frac{1}{\chi}\frac{\partial}{\partial x^h} - \frac{eA_k}{c}\right) \text{ se réduit à } \frac{1}{\chi}\frac{\partial}{\partial x_k}.$$

On peut écrire les matrices correspondant à la fusion sous la forme des matrices superposées (à un coefficient $\pm$ près).

Exemple

$$\left|\begin{array}{c} \alpha_h \\ \hline 1 \\ \hline 1 \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right., \quad \left|\begin{array}{c} 1 \\ \hline \alpha_h \\ \hline 1 \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right., \quad \ldots, \quad \left|\begin{array}{c} 1 \\ \hline 1 \\ \hline 1 \\ \hline \vdots \\ \hline \alpha_h \end{array}\right..$$

Pour chaque α_h on a n matrices, d'où au total $4\,n$ matrices (au lieu de matrices à 4^n lignes et colonnes).

Ces matrices permettent de constituer des opérateurs

$$\left[P_h \left|\begin{array}{c} \alpha_h \\ \hline 1 \\ \hline 1 \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right. + m_{01}c \left|\begin{array}{c} \alpha_4 \\ \hline 1 \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right.\right] \quad \text{appliqués à} \quad \left|\begin{array}{c} u_l \\ \hline u_m \\ \hline u_n \\ \hline \vdots \\ \hline u_s \end{array}\right. \Phi \begin{array}{c} l \\ \hline m \\ \hline n \\ \hline \vdots \\ \hline s \end{array}$$

et

$$\left[P_h \left|\begin{array}{c} 1 \\ \hline 1 \\ \hline \alpha_h \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right. + m_{30}c \left|\begin{array}{c} 1 \\ \hline 1 \\ \hline \alpha_4 \\ \hline \vdots \\ \hline 1 \end{array}\right.\right], \quad \ldots,$$

d'où n opérateurs

Pour le photon, on a

$$\mathfrak{A}_k \Phi_h^i = \sum_{lm} \left| \frac{(\alpha_k)_{il}}{(1)_{hm}} \Phi_m^l \right. \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{B}_k \Phi_h^i = (-1)^{h+1} \sum_{lm} \left| \frac{(1)_{il}}{(\alpha_k)_{hm}} \Phi_m^l \right. .$$

Le spin du photon est alors $2 \times h/4\pi$ et celui des n particules fondues à $n \times h/4\pi$.

Ceci permet de faire une théorie du photon porteur de deux charges opposées; à cause des termes $(-1)^{h+1}$ il n'y a pas compensation.

La méthode peut être généralisée en posant

$$(P_k U_i) = U_i \left(-\sigma_k + \frac{\partial \Phi}{\partial x^k} \right),$$

Φ ayant les dimensions d'une action; si, de plus,

$$P_k V_J = V_J \left(+\sigma_k - \frac{\partial \Phi}{\partial x^k} \right),$$

on a encore

$$P_k (U_J V_J) = 0.$$

Prenons une grandeur X, Y, Z, T, U, et décomposons-la en termes : $a_i . b_J$, où les a_i et les b_J sont les demi-vecteurs associés, selon le procédé de M. E. Cartan [2].

L'opérateur $P_4 + \alpha_i P_i + \alpha_4 moc$ appliqué à $\Sigma u_\lambda a_\lambda$ donne des équations qui deviennent identiques à celles de Dirac, si l'on pose $\psi_\lambda = a_\lambda e^{-\frac{2\pi i}{k}\Phi}$; de même l'opérateur conjugué donne, appliqué à gauche à $\Sigma b_r v_r$, les équations conjuguées des premières.

Ceci montre le passage de la mécanique ordinaire à la mécanique ondulatoire, en permettant de passer d'une description à l'aide de grandeurs X, Y, Z, T, U à une description à l'aide de fonctions $a_\lambda e^{-\frac{2\pi i}{k}\Phi}$ du type *fonction d'onde*.

ÉLECTRONIQUE. — *Niveaux électroniques et réaction chimique. Azote.* Note [1] de Mme **Renée L. Herman**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le spectre de l'azote présente des phosphorescences nombreuses ayant parfois une très longue durée. Le mécanisme des émissions de cet *azote*

---

(2) *Leçons sur la théorie des spineurs*, Paris, 1938, t. I.

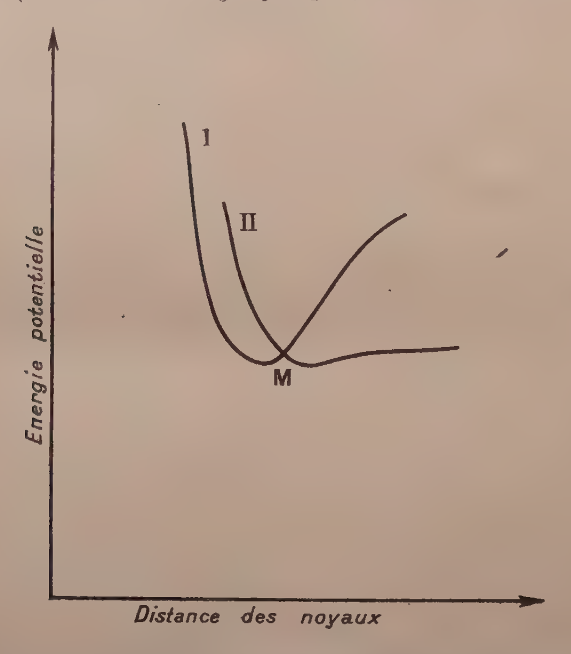
(1) Séance du 16 décembre 1940.

actif est loin d'être entièrement éclairci. Nous avons cherché si la formation des niveaux moléculaires qui interviennent dans ces phénomènes de phosphorescence n'était pas due à un mécanisme particulier.

La plupart des niveaux inférieurs de la molécule d'azote semblent se former par les processus suivants :

1° Réaction par choc triple entre les atomes stables ou métastables avec formation d'une molécule à un niveau excité. Dans ces réactions la chaleur de formation est très faible (inférieure à quelques dixièmes de volt).

2° Interaction entre un niveau électronique instable ou à faible énergie de dissociation (courbe II du graphique) avec un niveau électronique



stable (courbe I). Cette interaction qui est un *processus inverse de la prédissociation* a lieu ici au voisinage du minimum d'énergie potentielle du niveau stable [2]. De telles interactions peuvent se produire dans le cas des niveaux B, C, Y et D (voir tableau II).

---

[2] On peut s'attendre ici à une perturbation dans la structure de rotation du niveau supérieur stable pour $v = 0$ ou 1. En outre un niveau du type représenté par la courbe II se manifeste par une émission à spectre continu. Dans le cas de l'azote le premier et le second groupe positifs montrent un spectre continu intense couvrant les bandes lorsque la pression croît (J. Maddlestone, *Phys. Rev.*, **18**, 1921, p. 327).

TABLEAU I.

État.	E volts, étude des spectres moléculaires.	E volts, formule (1).	l.	m.	n.
$X\,^1\Sigma_g^-$	–	–	–	–	–
$A\,^3\Sigma_u^+$	6,14	6,16	2	+1	−1
$B\,^3\Pi_g$	7,32	7,35	2	0	0
$a\,^1\Pi_u$	8,51	8,54	2	−1	+1
	–	8,53	1	+2	−1
$C\,^3\Pi_u$	10,98	10,91	2	0	+1
	–	10,90	0	3	−1
Y (bandes de Goldstein)	12,05	12,12	1	−1	2
	–	12,09	1	+2	0
$D\,^3\Sigma$	12,78	13,28	1	1	1
$X'\,^2\Sigma_g^+$	15,65	15,65	0	2	1

En réalité, le cas (2) est une représentation spectroscopique et le cas (1) une représentation chimique du même processus.

On peut traduire les relations dans la formule simple suivante, qui relie les énergies E des niveaux moléculaires connus avec les énergies atomiques $E_{^4S}$, $E_{^2D}$, $E_{^2P}$:

$$(1) \qquad E = lE_{^4S} + mE_{^2D} + nE_{^2P} + \text{const.},$$

où l, m, n désignent des nombres entiers positifs ou négatifs. Par rapport à ^4S, qui est l'état le plus bas, les atomes ^2D et ^2P ont les énergies 2,37 et 3,56 volts respectivement. Dans le tableau I on a indiqué les valeurs

TABLEAU II.

Terme.	Cas *a*.	Cas *b*.	Cas *c*.
N_2 $X = {}^1\Sigma_g^+$	—	—	—
$A = {}^3\Sigma_u^+$	α_1. $2N(^4S)+N(^2D) \rightleftharpoons A_0+N(^2P)$	α_2. $B_0(A_7)+N(^2D) \rightleftharpoons A_0+N(^2P)$	—
$B = {}^3\Pi_g$	β_1. $2N(^4S) \rightarrow B_0(A_7)$	β_2. $X+2N(^4S) \rightarrow B_0(A_7)+X$	β_3. $A_0+N(^2P) \rightleftharpoons B_0+N(^2D)$
$a = {}^1\Pi_u$	γ_1. 1° $2N(^4S)+N(^2P) \rightarrow a+N(^2P)$ 2° $N(^4S)+2N(^2D) \rightarrow a+N(^2P)$	γ_2. 1° $B_0(A_7)+N(^2P) \rightarrow a+N(^2D)$ 2° $B_0(A_7)+2N(^2D) \rightarrow a+N(^2P)+N(^4S)$	γ_3. $A_0+N(^2D) \rightarrow a$
$C = {}^3\Pi$	δ_1. 1° $2N(^4S)+N(^2P) \rightarrow C+N(^4S)$ 2° $3N(^2D) \rightarrow C+N(^2P)$	δ_2. $B_0(A_7)+N(^2P) \rightarrow C+N(^4S)$	δ_3. 1° $A_0+2N(^2P) \rightarrow C+N(^4S)$ 2° $A_0+2N(^2D) \rightarrow C+2N(^4S)$
Y (*)	ε_1. 1° $N(^4S)+2N(^2P) \rightarrow Y+N(^2D)$ 2° $N(^4S)+2N(^2D) \rightarrow Y+N(^4S)$	ε_2. $B_0(A_7)+2N(^2D) \rightarrow Y+2N(^4S)$	ε_3. $A_0+N(^2D)+N(^2P) \rightarrow Y+2N(^4S)$
$D = {}^3\Sigma$	ζ_1. $N(^2D)+N(^2P) \rightarrow D$	ζ_2. $B_0(A_7)+N(^2D)+N(^2P) \rightarrow D+2N(^4S)$	ζ_3. $A_0+2N(^2P) \rightarrow D+2N(^2D)$
N_2^+ $X' = {}^2\Sigma_g^+$	η. $2N(^2D)+N(^2P) \rightarrow X'+N(^4S)$		

(*) Niveau supérieur des bandes de Goldstein.

des niveaux électroniques (sans énergie de vibration et de rotation) connus à partir des données spectroscopiques et l'on a comparé ces valeurs à celles que donne la relation ci-dessus en posant la constante égale à l'énergie de dissociation 7,35 volts de la molécule neutre $X^1\Sigma_g^+$ en deux atomes neutres ^4S. On trouvera dans le tableau II les réactions correspondantes; le tableau I montre l'exactitude du bilan d'énergie. Pour la formation des niveaux *a*, C et Y on a deux réactions différentes possibles. Cela tient à la coïncidence numérique $2E_{^2P} = 3E_{^2D} = 7,11$ volts à 0,01 volt près.

Si l'on envisage toutes les réactions possibles à partir de trois atomes, on obtient encore d'autre niveaux moléculaires. Ce sont $e \doteq 9,72$; $f = 14,47$; $g = 16,84$; $h = 18,03$ volts. On ne connaît pas de tels niveaux avec certitude (Van der Ziel a trouvé des bandes se rapportant à deux niveaux Σ dont l'un pourrait être identifié avec le niveau *h*).

La possibilité d'un processus purement atomique (cas *a* du tableau II) n'exclut pas celle d'une réaction mixte (cas *b* ou *c*). Le premier est plus probable dans un gaz raréfié comme la haute atmosphère; la seconde sera, par contre, plus aisément observable sous plus forte pression. Le cas *c* se déduit de *b* par élimination de B_0 à l'aide de la relation α_2. Le processus *a* sera le seul possible dans le cas où l'énergie d'excitation est inférieure aux 7,35 volts nécessaires à la formation de B_0 ou A_7. Il est à remarquer que, si l'énergie disponible est seulement de 2,37 volts (^2D), toutes les réactions *a* peuvent avoir lieu.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges de diacides aliphatiques.* Note de M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Avec les spectromètres déjà décrits [1], nous avons obtenu, entre 550 et 1550 cm^{-1} environ, d'une part les spectres d'absorption de dix diacides aliphatiques, répondant à la formule générale $HOOC-(CH_2)_n-COOH$ (*n* variant depuis zéro jusqu'à 12, excepté les valeurs 6, 10 et 11), et d'autre part onze acides maloniques substitués, répondant aux formules générales

$$HOOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad \text{ou} \quad HOOC-\underset{R\quad R'}{\underset{/\ \backslash}{C}}-COOH$$

(R et R' représentant des groupements aliphatiques, possédant de 1 à

[1] *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 155; **196**, 1933, p. 1011.

7 atomes de carbone). A notre connaissance, sauf l'acide oxalique ([2]), aucun de ces composés n'avait encore été examiné dans notre région spectrale. Après divers essais pour trouver un solvant convenable, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des poudres ou avec de minces couches solides, obtenues par fusion entre deux lamelles de sel gemme ou de sylvine. Nous devons la plupart de ces acides à l'obligeance de Mme Ramart-Lucas, qui, avec ses collaborateurs, a mesuré leur absorption dans l'ultraviolet.

I. *Diacides non substitués.* — Si l'on excepte l'acide oxalique, tous les diacides possèdent : une bande faible aux environs de 680 cm^{-1}, une bande forte et souvent très large entre 900 et 920 cm^{-1} (886 pour l'acide malonique), une bande forte, qui se déplace de 807 ($n=2$), à 760 ($n=3$), à 735 ($n=4$), à 720-724 cm^{-1} ($n=5$ à $n=12$). Ainsi que nous l'avons déjà signalé à différentes reprises, cette dernière bande est bien en rapport direct avec le nombre des atomes de carbone de la chaîne carbonée. Mais, alors que, dans les spectres des monoacides successifs ([3]), on trouve plusieurs bandes, régulièrement distribuées entre 1100 et 1550 cm^{-1}, nous n'obtenons rien d'analogue ici, ni en examinant successivement deux diacides différant par un atome de carbone, ni en groupant les diacides en deux séries, à nombre pair, ou à nombre impair d'atomes de carbone.

Pour interpréter ces résultats, comme Mme Ramart-Lucas l'a montré ([4]) pour l'absorption dans l'ultraviolet, *il faut tenir compte de la position respective, dans l'espace, des deux fonctions acides*. Celle-ci peuvent devenir très voisines, alors que le nombre des atomes de carbone augmente. On peut admettre que les fréquences des vibrations d'ensemble d'une chaîne carbonée, comme celle des diacides, dépendent relativement peu de *l'enroulement* des molécules, de sorte que les bandes, situées à fréquences inférieures à 1050 cm^{-1} environ, qui leur correspondent, pourront présenter les régularités que nous avons signalées. Au contraire, entre 1100 et 1550 cm^{-1} (et même jusque vers 1750 cm^{-1}, en dehors de notre région) se placent des maxima directement en rapport avec les vibrations des groupements carboxylés. Les fréquences de certaines d'entre elles [en particulier celles d'une vibration de déformation du groupement OH, soit $\delta(OH)$, qui se place ici entre 1100 et 1200 cm^{-1}] dépendent vraisemblablement de

([2]) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1401.
([3]) Cl. Duval, *Dictionnaire de Chimie*, **1**, 1939, p. 170.
([4]) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 915.

l'éloignement dans l'espace de ces groupements. Celui-ci ne varie pas toujours dans le même sens, quand on s'élève dans la série des diacides, et c'est pourquoi nous ne retrouvons pas, dans la région de 1150 à 1550 cm^{-1}, de régularités comme dans le cas de monoacides (où la fonction carboxyle unique peut vibrer sans être influencée, à des degrés variables, par le deuxième carboxyle).

II. *Acides alcoyl-maloniques*. — Des régularités très nettes s'observent avec des maxima d'absorption vers 680 cm^{-1} (souvent assez fort) entre 775 et 790 cm^{-1} (fort), entre 910 et 930 cm^{-1} (très fort), entre 1230 et 1235 cm^{-1} (fort), entre 1400 et 1428 cm^{-1} (faible). Sauf le deuxième, ils rappellent ceux de l'acide malonique. Pour des chaînes substituées de plus de trois atomes de carbone, il apparaît une bande, qui se déplace régulièrement de 750 à 720 cm^{-1}, suivant la longueur de la chaîne. Les spectres des acides alcoyl-maloniques se rapprochent ainsi beaucoup plus de ceux des monoacides, à chaîne droite ou ramifiée, que de ceux des diacides précédents. Naturellement, on observe des différences importantes entre les spectres des acides maloniques substitués et ceux de leurs isomères (succinique et méthyl-malonique, glutarique et éthyl- ou diméthyl-malonique etc.).

Les acides disubstitués possèdent, entre 1120 et 1140 cm^{-1}, une bande $\delta(OH)$, qui se trouve nettement déplacée vers de plus faibles fréquences avec les acides monosubstitués ([5]). Ainsi donc, en considérant les termes successifs de l'une de ces séries, la configuration spatiale donne, aux groupements OH, les mêmes possibilités de vibration, ce qui explique l'existence de régularités du même ordre que dans le cas des monoacides, mais celles-ci sont différentes en passant à l'autre série. Nous arrivons ainsi, en les complétant, à des conclusions analogues à celles de M[me] Ramart-Lucas, d'après ses études dans l'ultraviolet ([6]).

Remarque. — En relevant les spectres des mono ou des diacides et des acides alcoyl-maloniques à différentes températures, nous avons vu se modifier l'intensité de certaines bandes. Ainsi celle qui se place entre 900 et 930 cm^{-1} disparaît presque complètement, si l'on élève suffisamment la température, ce qui nous permet de l'attribuer à une vibration d'une molécule double. Nous avions trouvé un résultat analogue pour la bande de 947 cm^{-1} de l'aldéhyde éthylique ([7]).

([5]) Les acides isopropyl- et isobutylmalonique donnent des résultats particuliers probablement à cause de l'encombrement spatial du groupement substitué, qui est différent de celui des chaînes droites.

([6]) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 492.

([7]) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, **58**, 1939, p. 614.

PYROMÉTRIE OPTIQUE. — *Sur la mesure optique des températures de combustion dans les moteurs.* Note de M. **Lucien Reingold**, présentée par M. Aimé Cotton.

La méthode optique de Féry, pour la mesure des températures de *flammes non éclairantes*, s'applique aux cas des moteurs à explosion, en incorporant un peu d'alcoolate de sodium à l'essence. L'adjonction indispensable d'un dispositif stroboscopique laissant passer la lumière pendant une très petite fraction de la durée du cycle impose les mesures photographiques.

Doncescu (¹) opérait en prenant successivement plusieurs clichés avec des températures différentes du filament lumineux, et en étudiant au microphotomètre les spectres obtenus pour situer par interpolation la température exacte de renversement entre les températures ainsi essayées.

Cette méthode, fort intéressante, suppose que les cycles successifs restent rigoureusement identiques pendant toute la durée de l'expérience, qui ne peut guère être inférieure à deux minutes; elle est fondée en effet sur la comparaison photométrique de spectres photographiés *successivement*.

Je me suis proposé d'éliminer cette cause d'erreur en réalisant une méthode basée sur l'observation d'un seul cliché enregistrant *simultanément* les éléments nécessaires à la mesure.

Si les fenêtres transparentes ménagées dans le moteur à la hauteur de la chambre d'explosion ont une surface suffisante pour laisser passer correctement les faisceaux venus de tous les points d'un filament lumineux assez long, on peut envisager l'emploi d'une méthode dérivée de celle que Ribaud a proposée pour la mesure visuelle de la température des flammes (²).

Elle utiliserait un filament dont la température varie d'une extrémité à l'autre grâce à une variation continue de sa section et dont on fait l'image sur la fente du spectroscope : on observe alors quel est le point du filament qui donne le renversement de la raie jaune. J'ajoute qu'il est possible d'éviter les difficultés sérieuses que comportent la construction et l'étalonnage d'un filament lumineux à températures étagées, en prenant comme source l'image réelle d'un

---

(¹) *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, N° 69, 1935.

(²) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 901.

filament ordinaire, à température uniforme, formée sur un coin absorbant, perpendiculairement à l'arête de celui-ci.

Mais, pour ne pas déformer la chambre d'explosion, on est conduit à utiliser des fenêtres transparentes de très petit diamètre; cela devient une nécessité si l'on emploie un très petit moteur expérimental.

J'ai été ainsi conduit à étudier une méthode de *fourchette* où l'on utilise seulement deux sources lumineuses ponctuelles à des températures de brillances différentes, dont on formera les images finales, très voisines l'une de l'autre, sur la fente du spectroscope. Un tâtonnement préalable permet de bien leur donner des températures qui encadrent la température à mesurer, et de déterminer celle-ci par une interpolation précise à partir de l'exploration microphotométrique des deux spectres où la raie D apparaît claire sur l'un et sombre sur l'autre.

On peut assurer le passage correct, à travers la fenêtre de sortie, des deux faisceaux qui ont pénétré par la fenêtre d'entrée, en formant des images réelles intermédiaires, très voisines l'une de l'autre, des deux sources, au voisinage immédiat de la fenêtre de sortie.

Les deux sources ponctuelles à températures différentes peuvent être deux lampes type *Pointolit*, dont les faisceaux seraient presque superposés par des prismes à réflexion totale convenablement disposés. Elle peuvent être réalisées au moyen d'une lampe spéciale à deux filaments iudépendants, parallèles et très voisins l'un de l'autre, dont les images sont perpendiculaires à la fente du spectroscope.

Il est plus simple d'employer une lampe ordinaire à filament unique dont une bi-lentille de Billet donne deux images réelles très voisines l'une de l'autre. Un écran neutre absorbant, interposé sur l'un des deux faisceaux, réalise l'écart désiré entre les deux températures de brillance. Les deux images réelles ainsi formées constituent la lampe-tare à utiliser pour les mesures, réalisant les conditions théoriques et pratiques d'un dispositif différentiel précis et facilement réglable.

Ces dispositifs s'appliquent, sans modification d'appareillage, à la mesure des températures des *flammes éclairantes* (méthode de Kurlbaum).

OPTIQUE. — *Dispersion des effets Kerr et Cotton-Mouton.*
Note de M. **Roger Servant**, présentée par M. Aimé Cotton.

On se préoccupe généralement, dans l'étude de la dispersion des biréfringences électriques ou magnétiques, de voir dans quelle mesure la

formule de Havelock ou les formules plus récentes de Born et Serber par exemple, traduisent les résultats expérimentaux. Malgré l'intérêt théorique présenté par ces formules, il m'a paru utile de rechercher si dans bien des cas on ne pouvait pas exprimer *directement* les constantes de Kerr ou de Cotton-Mouton en fonction de la longueur d'onde.

Par analogie avec la formule que j'ai trouvée pour la double réfraction du quartz [1], j'ai essayé des relations de la forme

$$B = \frac{A_1 \lambda}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \qquad C = \frac{A_2 \lambda}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

où B et C sont les constantes de Kerr et de Cotton-Mouton et λ la longueur d'onde.

I. J'ai trouvé que, dans un grand nombre de cas, ces formules permettent de représenter de façon satisfaisante (erreurs inférieures à 1 %) les résultats expérimentaux. (La courbe obtenue en portant λ^2 en abscisses et λ/B ou λ/C en ordonnées est une droite.)

Je donnerai ici l'exemple de l'oxygène liquide dont les biréfringences électriques et magnétiques ont été mesurées récemment [2]. Dans le spectre visible, la biréfringence électrique (à T = 80° K) est donnée par

$$B = \frac{5,28 . 10^{-3} . \lambda}{10^{-6} . \lambda^2 - 1,2} . B_{5460}$$

(où λ est exprimée en Å) et la biréfringence magnétique (à T = 90° K) par

$$C = \frac{5,05 . 10^{-3} . \lambda}{10^{-6} \lambda^2 - 2,2} . C_{5460},$$

avec des erreurs moyennes respectivement égales à 5 ‰ et 1 ‰, comme le montre le tableau suivant.

	B/B_{5460}			C/C_{5460}		
λ.	observé.	calculé.	Écart ‰	observé.	calculé.	Écart ‰
6400	0,856	0,850	−7	–	–	–
5780	0,944	0,948	+4	$0,934_5$	0,935	+1
5460	1,000	1,008	+8	1,000	0,999	−1
4916	1,124	1,130	+5	–	–	–
4360	–	–	–	1,310	1,310	0
4358	1,294	1,293	−1	–	–	–
4047	1,418	1,408	−7	–	–	–

(1) R. Servant, *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 641. J'ai trouvé aussi que ce type de formule s'applique à d'autres cristaux, en particulier au spath.

(2) R. Guillien, *Annales de Physique*, 8, 1937, p. 555; P. Lainé, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1218.

Pour l'oxygène liquide [3], on voit que les biréfringences (de signes opposés) ne sont pas exactement proportionnelles, ce qui se traduit par un léger écart entre les valeurs λ_1 et λ_2. Ce fait est d'ailleurs général.

II. Il sera intéressant de voir comment la formule que je propose, qui laisse prévoir l'augmentation rapide des biréfringences et leur changement de signe vers les courtes longueurs d'onde, continuera de s'appliquer dans l'ultraviolet où il n'existe à l'heure actuelle que très peu de mesures.

Il est cependant un cas où les mesures ont été déjà faites (pour l'effet Kerr) aussi bien dans l'infrarouge [4] que dans le visible et l'ultraviolet [5]. C'est celui du *chlorobenzène*. Là encore, les résultats peuvent être représentés de façon satisfaisante par une formule du type proposé

$$B = \frac{4,89.10^{-3}.\lambda}{10^{-6}.\lambda^2 - 3,2} . B_{5460}$$

(où λ est exprimé en Å), *valable de* 12000 Å *à* 3130 Å, *avec une erreur moyenne de* 7 $^0/_{00}$, comme le montre le tableau suivant.

λ	B/B_{5460} Observé.	B/B_{5460} Calculé.	Écart $^0/_{00}$	λ	B/B_{5460} Observé.	B/B_{5460} Calculé.	Écart $^0/_{00}$
12000	0,423	0,417	−14	5870	0,939	0,936	− 3
11000	0,461	0,457	− 9	5460	1,000	1,003	+ 3
10000	0,508	0,505	− 6	4360	1,365	1,349	−12
9000	0,564	0,566	+ 4	4050	1,484	1,500	+11
8000	0,635	0,643	+13	3660	1,758	1,755	− 2
7000	0,736	0,747	+15	3340	2,036	2,053	+ 8
6000	0,892	0,895	+ 3	3130	2,322	2,320	− 1
5890	0,917	0,915	− 2				

La biréfringence magnétique du chlorobenzène, qui n'a été étudiée que dans le spectre visible [6], est d'ailleurs donnée de son côté par

$$10^{13}.C = \frac{43,7.10^{-3}.\lambda}{10^{-6}.\lambda^2 - 3}$$

à 5 $^0/_{00}$ près.

---

(3) L'oxygène liquide est en réalité un mélange des *polymères* O^2 et O^4; il est intéressant de noter ici qu'on peut employer pour lui des formules à *un* terme.

(4) L. R. Ingersoll et Wesley R. Winch, *Physical Review*, 44, 1933, p. 399.

(5) G. Szivessy et A. Dierkesmann, *Annalen der Physik*, 3, 1929, p. 507.

(6) G. Szivessy, *Zeitschrift für Physik*, 18, 1923, p. 97.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de vibration et tautomérie des dérivés nitrés aliphatiques.* Note de MM. **Jean-Paul Mathieu** et **Daniel Massignon**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons examiné les spectres de vibration du nitrométhane, du nitroéthane et du nitropropane, et avons cherché à leur comparer ceux de leurs sels de sodium. Les spectres Raman de ces derniers corps, qui sont solides à la température ordinaire et se décomposent par fusion, ne peuvent être étudiés qu'en solution dans l'eau ([1]). Seul, le dérivé du nitropropane est, dans ces conditions, assez peu coloré et assez stable pour pouvoir donner commodément un spectre Raman; nous avons utilisé une solution à 60 % dans la soude décinormale, afin de restreindre l'hydrolyse qui, toutefois, est encore la cause probable de l'existence d'un fond continu important.

Nous ne donnerons ici que les résultats expérimentaux relatifs au nitropropane et à son dérivé sodé, renvoyant, pour l'étude des autres dérivés nitrés et la discussion détaillée de leurs spectres, au travail de l'un de nous ([2]). Dans le tableau suivant, les fréquences sont données en cm^{-1}; ρ est le facteur de dépolarisation des bandes (P polarisée, D dépolarisée), et leurs intensités sont notées : TF très forte, F forte, m moyenne, f faible, tf très faible.

Nitropropane.

Infrarouge...	–	–	–	–	543.	598.	624.	651.	715.	735.
Raman......	252.	279.	344.	476.	–	611.	–	–	–	–
ρ...........	?	?	0,41	0,72	–	0,39	–	–	–	–
Intensité.....	tf	tf	f	f	–	m	–	–	–	–
Infrarouge...	783.	822.	888.	–	943.	1028.	1107.	1220.	–	–
Raman......	796.	–	873.	899.	–	1042.	1126.	1231.	1274.	1315.
ρ...........	P	–	0,20	0,36	–	0,83	0,30	0,87	0,47	P
Intensité.....	tf	–	F	F	–	m	f	f	f	tf
Infrarouge...	–	1360.	1453.	–	–	–	–	–	–	
Raman......	1339.	1379.	1439.	1460.	1553.	2882.	2944.	2964.	3005.	
ρ...........	P	0,31	0,88	0,89	0,92	0,66	0,43	D	D	
Intensité.....	tf	TF	F	F	F	F	TF	m	tf	

([1]) V. Meyer, *Ann. der Chem.*, **171**, 1874, p. 29.

([2]) D. Massignon, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1940, n° 766.

Sel de sodium du nitropropane.

Infrarouge...	–	–	–	860.	–	960.	–	1087.
Raman......	386.	548.	791.	–	903.	957.	1039.	–
ρ...........	?	?	P	–	P	?	0,20	–
Intensité.....	tf	tf	tf	–	f	f	m	–
Infrarouge...	–	–	–	1430.	–	–	–	–
Raman......	1261.	1300.	1346.	1440.	1455.	1586.	1662.	2938.
ρ...........	P	0,42	?	D?	D?	0,23	?	P
Intensité.....	m	m	f	m	m	TF	tf	m

La comparaison du spectre de vibration du nitropropane avec ceux du nitrométhane et du nitroéthane pemet d'attribuer un certain nombre de fréquences observées à des oscillations fondamentales de sa molécule. Les bandes C—H se retrouvent peu déplacées dans le spectre du dérivé sodé : fréquences de valence vers 2940 et 3000, fréquences de déformation antisymétrique 1440 et 1455 (1439 et 1460 pour le nitropropane : dédoublement peut-être dû à deux formes de la chaîne carbonée) et fréquences de déformation symétriques 1300 et 1346.

Au contraire, on constate ici que les fréquences caractéristiques du radical NO^2 des dérivés nitrés (fréquences de valence symétrique $1379\text{-}1360_{ir}$ et antisymétrique 1553, de déformation $611\text{-}598_{ir}$) sont absentes du spectre Raman du dérivé sodé; le spectre d'absorption infrarouge ([3]), étudié sur le produit solide, pulvérisé et en couche mince, ne montre pas non plus les fréquences caractéristiques du groupe NO^2. Cependant, la faible bande 1662 serait peut-être à rapprocher de la vibration N=O (vers 1640) des nitrites.

La liaison C—N des dérivés nitrés est caractérisée par une forte bande polarisée qui se trouve à 917 (CH^3NO^2), 878 ($C^2H^5NO^2$) et 873-899 ($C^3H^7NO^2$). Le spectre du sel de sodium ne la contient plus. Toutefois, on trouve une très faible bande 903, due peut-être à des traces du composé primitif régénéré par hydrolyse. Il existe par contre une bande polarisée, la plus intense du spectre, située à $1586\,cm^{-1}$, qui n'a pas son équivalent dans le spectre des dérivés nitrés. Par son ordre de grandeur, cette fréquence se place dans la région des vibrations C=N étudiées par Kohlrausch ([4]).

L'ensemble de ces résultats fournit des renseignements sur la tautomérie

---

([3]) Nous devons l'étude de ces spectres à l'obligeance de M. Lecomte.

([4]) Kohlrausch et Seka, *Z. physik. Chem.*, B, 38, 1937, p. 72.

des dérivés nitrés aliphatiques simples, admise depuis longtemps ([5]), mais en faveur de laquelle on ne connaissait jusqu'ici que des différences d'absorption dans l'ultraviolet ([6]). L'étude des spectres de vibration permet de préciser les différences de structure entre les deux formes tautomères et s'accorde avec l'existence des formules proposées par Nef ([7])

$$R-CH^2-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \quad (I). \qquad R-CH=N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \quad (II).$$

(I) représente la forme nitrée vraie, (II) la forme *aci*, instable tant que l'atome d'hydrogène du groupe OH n'est pas remplacé par un métal alcalin.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption des acétylacétonates de néodyme et samarium à l'état solide; influence de l'eau de cristallisation.* Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le mode de liaison de l'hydrogène ou des métaux dans l'acétylacétone et les acétylacétonates, le mode de fixation de l'eau sur ces molécules et en général dans les cristaux, ont fait l'objet de nombreuses discussions. On a fréquemment utilisé pour l'étude de ces liaisons les spectres infrarouge et Raman ([1]), qui indiquent surtout les modes de vibration des atomes, la présence et l'intensité des liaisons. Mais, pour *pouvoir préciser la nature électronique de ces liaisons, il convient, comme Jean Becquerel et Jones l'avaient déjà signalé, de s'adresser aux composés présentant des bandes d'absorption d'origine électronique tels que les sels de terres rares ou d'uranyle. C'est dans cet esprit que nous avons examiné systématiquement l'influence de la déshydratation sur les spectres d'absorption* (*entre* 0,4 *et* 0$^{\mu}$,6) *des acétylacétonates de néodyme et de samarium* $(CH^3COCHCOCH^3)^3Me$ ([2]).

([5]) Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Oxford, 1937.

([6]) A. Hantzsch et K. Voigt, *Ber. d. chem. Ges.*, **45**, 1912, p. 85.

([7]) *Ann. der Chem.*, **280**, 1874, p. 263.

([1]) Voir par exemple N. V. Sidgwick, *Théorie électronique de la valence*, Oxford, 1932; G. Urbain, *La coordination des atomes*, Paris, 1933; J. Cabannes, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 700; R. Freymann, *Journ. Phys.*, **9**, 1938, p. 517 et **10**, 1939, p. 1; *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 944; J. Lecomte et R. Freymann, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1401.

([2]) Ces substances ont été préparées par Mlle M. Radoitchitch (*Thèse*, Paris, 1939).

Méthode d'étude. — Les spectres d'absorption ont été photographiés à l'aide d'un spectromètre à prismes par la méthode de *réflexion* sur les poudres déjà décrite [3]; le support de la poudre est placé dans un vase de Dewar transparent qui peut être rempli d'azote liquide; les spectres ont pu être obtenus ainsi à 288°K et à 78°K. En ce qui concerne le néodyme, nous avons examiné d'une part l'acétylacétonate hydraté, d'autre part ce sel mis au dessiccateur pendant 1, 13, 24, 52, 102, 264 heures (pertes de poids correspondantes, 0,9; 1,3; 1,7; 4,9; 5,1; 6,4 %).

Résultats. — Le tableau ci-dessous indique, pour divers temps de dessiccation de l'acétylacétonate de néodyme, les fréquences des bandes en cm^{-1} et leurs intensités en unités arbitraires (de 10 à 0), à 78°K. Nous publierons ailleurs les résultats relatifs : 1° à l'acétylacétonate de Sm (à 288 et 78°K) hydraté ou partiellement déshydraté; 2° au sulfate de Nd hydraté et anhydre (288 et 78°K); 3° aux sels d'uranyle.

De l'ensemble des résultats obtenus on tire les conclusions suivantes :

1° *Suivant la nature de la liaison : chlorure, sulfate ou acétylacétonate etc., les spectres sont nettement modifiés.*

2° *Quand on passe du composé hydraté au composé anhydre, certaines bandes se déplacent vers les basses fréquences*, exemple : 23249 — 23229; pour l'acétylacétonate de Nd ce déplacement est de 20 ou 45 cm^{-1} environ.

3° Par déshydratation systématique de l'acétylacétonate de Nd *ce déplacement se traduit par la disparition (apparente) de certaines bandes et l'apparition (apparente) de nouvelles;* les unes correspondent au composé hydraté $(C^5H^7O^2)^3Nd, 2H^2O$ les autres au composé anhydre $(C^5H^7O^2)^3Nd$; *en aucun cas le déplacement n'est continu.*

Hydraté.		24H.		52H.		264H.		Δν.
23797	1							
23724	5							
23249	9	23249	7	23249	6	Absente		20
Absente		23228	3	23228	6	23229	7	
		8 raies faibles de 21885 à 21387						
21239	5	21238	5	21238	4	21233	4	
21183	5	21184	4	21184	2	Absente		39
Absente		Absente		21144	1	21144	2	
21078	4	21077	3	21077	3	21073	3	
21029	4	21029	3	21034	1			

(3) Mme T. Guilmart et R. Freymann, *Revue d'Optique*, **17**, 1938, p. 199.

Hydraté.	$_{24}$H.	$_{32}$H.	$_{264}$H.	Δν.
20989 4	20994 3	20990 3	20990 3	
20972 4	20972 3	20972 3	20968 3	17
Absente	Absente	20950 2	20955 3	
20941 4	20941 3	20941 2	Absente	44
20893 0	20897 1	20897 2	20897 2	
Absente	Absente	20867 1	20867 1	
20858 0	20858 0	20858 1	20858 1	
20836 0				
		20793 0	20793 0	
19899 1				
19759 0				
19631 0				
19568 7	19568 6	19568 6	19568 6	
19522 7	19522 5	19522 4	19522 3	
19473 3	19469 3	19465 4	Absente	18
Absente	Absente	Absente	19455 5	
19429 4	19431 2	19423 1	Absente	82
Absente	Absente	Absente	19397 9	
19383 1	19386 2	19386 2	19388 2	
19262 5	19262 5	19262 5	19266 5	
19126 10	19126 8	19126 5	Absente	48
Absente	19078 5	19078 7	19078 10	
19024 10	19024 8	19024 5	Absente	21
Absente	19002 1	19002 5	19003 10	
18977 7	18977 7	18973 8	18963 9	
18940 10	18945 9	18945 6	Absente	33
Absente	18909 6	18909 7	18907 10	
18893 0	Absente	Absente	Absente	
Absente	18866 1	18866 3	18866 5	
18841 3	18841 2	18841 3	Absente	
18803 3	18802 4	18802 4	18802 5	
	15 raies faibles de 18746 à 17634			
17478 10	17474 10	17474 10	17471 10	
17390 9	17389 8	17389 5	Absente	19
Absente			17371 4	
17347 1	17345 3	17345 4	17341 5	
17306 5	17306 4	17306 4	17302 5	19
Absente			17287 4	
17260 10	17258 9	17258 6	Absente	
17251 10	17252 9	17252 6	17248 1	77
17171 0	17171 6	17171 6	17174 10	
17127 6	17127 4	17127 1	Absente	44
Absente	17086 6	17086 6	17083 10	
17057 0	17059 1	17059 1	17054 2	

Hydraté.	$_{24}$H.	$_{52}$H.	$_{264}$H.	Δν.
Absente	17004 6	17004 6	17005 7	
16993 7	16993 6	16990 4	16990 4	
16927 1	Absente	Absente	Absente	20
Absente	16906 4	16906 4	16907 5	
16853 4	16852 4	16852 3	Absente	57
Absente	16797 0	16797 0	16796 1	
16761 0				
16665 0				
			16587 0	

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des sels biliaires sur la densité optique des suspensions de gomme-gutte*. Note de M. **Augustin Boutaric** et Mme **Suzanne Anglade-Thévenet**, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Loiseleur et Schmitz [1] ont montré qu'on pouvait diminuer la dimension des grains d'une suspension de gomme-gutte obtenue par dilution d'une solution alcoolique de résine en introduisant dans cette solution une substance tensio-active (oléate de Na, palmitate de K) dont le rôle serait, d'après les auteurs, de modifier l'énergie superficielle intervenant dans la formation des sphérules de gomme-gutte. La présence de ces substances sous des concentrations croissantes se traduit par une diminution progressive de l'intensité de la lumière diffusée, indiquant une diminution concomitante du rayon des sphérules.

2. L'oléate de Na et le palmitate de K étant difficilement solubles dans l'alcool, nous avons repris les expériences précédentes avec les sels biliaires, qui sont au contraire très solubles dans l'alcool. D'autre part, étant donné que l'intensité de la lumière diffusée ne renseigne qu'assez imparfaitement sur les dimensions des particules en suspension [2], nous avons porté notre attention sur la densité optique des suspensions obtenues; cette densité optique a été déterminée, en lumière rouge, au moyen du photomètre de Vernes, Bricq et Yvon.

Les suspensions étaient préparées en versant, goutte à goutte, 5^{cm^3} d'une solution alcoolique de gomme-gutte, à 5^g pour 100^{cm^3} d'alcool absolu, dans 100^{cm^3} d'eau distillée. Le tableau suivant donne les densités optiques δ mesurées aussitôt après l'obtention des suspensions de gomme-gutte en

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **132**, 1939, p. 435.
(2) A. Boutaric, *Revue d'Optique*, **11**, 1932, p. 145.

fonction de la quantité c de sels biliaires contenue dans les 5^{cm^3} de la solution alcoolique de gomme-gutte; il donne également le nombre de gouttes n fournies par 5^{cm^3} de la suspension avec le compte-gouttes de Duclaux.

c..........	0.	0,10.	0,15.	0,20.	0,25.	0,50.
δ..............	3,80	2,37	2,34	2,24	1,74	1,17
n..............	121	134,5	137,5	142	144	154,5

A la température ambiante (18°), les suspensions sont le siège d'une évolution progressive se traduisant par un accroissement de la densité optique en fonction du temps ainsi que le montrent les valeurs ci-dessous de ces densités optiques, mesurées au bout de temps croissants (en jours).

c.	0.	1.	2.	3.	10.	15 jours.
0..............	3,80	4,81	4,96	5,01	5,24	–
0,10............	2,37	3,84	4,20	4,39	5,10	–
0,25............	1,74	2,97	3,20	3,35	4,0	4,19
0,50............	1,17	2,48	2,68	2,88	3,57	3,80

Les courbes représentant la variation de δ en fonction du temps pour les diverses suspensions s'échelonnent les unes au-dessous des autres dans l'ordre des teneurs croissantes en sels biliaires.

Si l'on introduit les sels biliaires dans l'eau servant à diluer la solution alcoolique à raison de c g. pour 100^{cm^3}, on n'observe plus aucune diminution sensible de la densité optique de la suspension obtenue. Les sels biliaires n'agissent que lorsqu'on les dissout dans la solution alcoolique de gomme-gutte.

3. Les sels biliaires étant constitués par un mélange complexe de sels parmi lesquels figurent le glycocholate et le taurocholate de Na, nous avons étudié séparément l'action de ces deux sels; les résultats ci-dessous donnent les densités optiques δ et les nombres de gouttes n relatifs aux suspensions préparées à partir des solutions alcooliques contenant l'un ou l'autre des 2 sels.

c.	δ(G).	n(G).	δ(T).	n(T).
0.................	3,80	121	3,80	121
0,05..............	2,58	128	3,80	127
0,1...............	2,08	130,5	3,60	130
0,2...............	1,51	136	2,58	139

Bien que le taurocholate présente une activité comparable à celle du glycocholate en ce qui concerne la variation de la tension superficielle

mesurée par le nombre de gouttes, sa présence n'entraîne qu'une faible diminution de la densité optique des suspensions. Cette constatation permet déjà de douter que la diminution de la grosseur moyenne des granules obtenue par addition de divers savons dans la solution alcoolique de gomme-gutte, puisse être uniquement rattachée aux variations de la tension superficielle produites par cette addition.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'anthracènes bisubstitués en* 1.4. Note de MM. **Charles Dufraisse** et **Léon Velluz**, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les corps anthracéniques étudiés jusqu'ici pour leur propriété de contracter une union labile avec l'oxygène, l'un d'eux, le mésodiphénylanthracène diméthylé en 1.4 (I), se met tout à fait à part en ce que son oxyde est déjà dissociable à froid [1] alors que les autres oxydes anthracéniques ne se dissocient guère avant d'atteindre les environs de 200°. Nous avons recherché si des substituants autres que le méthoxyle, O-CH^3, ne jouissaient pas du même pouvoir de mobiliser l'oxygène.

Nos essais ont eu pour objet de faire ressortir deux influences possibles : celle de l'électronégativité et celle du relâchement des liaisons en méso. De l'électronégativité était à attendre un effet répulsif favorable au décrochement de la molécule d'oxygène : en pareil cas, le chlore devrait se montrer actif. Un résultat similaire s'obtiendrait également si l'on réussissait à atténuer la solidité de la liaison avec le carbone méso. Celui-ci étant un véritable carbone triarylméthylique [2], l'effet escompté devrait être réalisé par le phényle puisque le phényle, introduit en para, affaiblit la quatrième valence du carbone triphénylméthylique au point d'empêcher toute union avec un radical similaire, et par là de rendre intégralement dissociable à froid l'éthane correspondant, l'hexadiphényléthane par exemple.

En plaçant deux chlores ou deux phényles en 1.4, on mettait ces substituants en ortho par rapport aux carbones méso, c'est-à-dire en bonne position pour l'action à exercer.

A. *Influence du chlore : Photooxydiphényl*-9.10-*dichloro*-1.4-*anthracène*. — L'hydrocarbure chloré est préparé par la méthode usuelle, c'est-à-dire par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la dichloro-1.4-anthra-

---

(1) Ch. Dufraisse, M. et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1822.

(2) Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 6, 1939, p. 428 et 438.

quinone. On obtient le diquinol correspondant (diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-dichloro-1.4-anthracène, $C^{26}H^{18}O^{2}Cl^{2}$), cristaux incolores, fondant instantanément avec décomposition vers 215°. Réduit par l'acide iodhydrique, le diquinol se transforme en diphényl-9.10-dichloro-1.4-anthracène ($C^{26}H^{16}Cl^{2}$) (II), cristaux jaunes, fondant instantanément (bloc de Maquenne) à 178-179°.

L'irradiation à la lumière solaire a été opérée en liqueur sulfocarbonique à 1 °/₀₀. Le photooxyde résultant, $C^{26}H^{16}O^{2}Cl^{2}$, prismes incolores, se dissocie vers 195-200°, en libérant 77 % de son contenu d'oxygène.

Non seulement cette libération n'est pas facilitée par la présence du chlore, puisque le point de dissociation n'est pas abaissé par rapport à celui du photooxydiphénylanthracène simple, mais il semble même qu'elle soit entravée, puisque le rendement en oxygène libre est inférieur [77 au lieu de 95 % (3)].

B. *Influence du phényle.* — Elle a été recherchée sur le tétraphényl-1.4.9.10-anthracène, (III)-*a* et le diphényl-1.4-anthracène, (III)-*b* (4).

Photooxytétraphénylanthracène ($C^{38}H^{26}O^{2}$). — Il se forme par irradiation assez prolongée (2 heures 30 minutes en juin) en solution sulfocarbonique à 1 pour 1500. Il est en cristaux incolores, qui se dissocient au-dessus de 200° (200-210°) en libérant 87 % de leur contenu d'oxygène. Ici la température de dissociation est nettement remontée, ce qui témoignerait d'une résistance plus grande à la rupture entre la molécule d'oxygène et le substrat carboné.

Photooxydiphénylanthracéne ($C^{26}H^{18}O^{2}$). — Les solutions sulfocarboniques de l'hydrocarbure se décolorent rapidement (15 minutes en juin) et fournissent le photooxyde en prismes incolores. Chauffé progressivement, le produit se décompose de manière brusque vers 175°, sans dégager de gaz.

Ainsi qu'il fallait s'y attendre en raison de la présence de deux hydrogènes sur les mésocarbones (2), et spécialement par comparaison avec l'anthracène simple (5), il n'y a pas de dissociation. Cependant ici encore, comme dans l'exemple précédent, les phényles se comportent en stabilisa-

(3) Ch. Dufraisse et J. Le Bras. *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 349.

(4) Ch. Weizman, E. Bergmann et L. Haskelberg, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391. Les échantillons nous ont été procurés par les auteurs, à qui nous adressons nos remercîments.

(5) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 428.

teurs du photooxyde, puisque la température de décomposition est notablement plus haute que celle du photooxyanthracène simple ([5]).

Conclusion. — Le chlore et le phényle en 1.4 n'ont pas le pouvoir de rendre plus labile l'oxygène des photooxyanthracènes : leur influence serait même plutôt de sens opposé.

Il s'ensuit que la curieuse propriété mobilisante exercée vis-à-vis de l'oxygène par les méthoxyles ne doit pas être rapportée à leur électronégativité, non plus qu'à leur effet de relâchement sur la quatrième valence des mésocarbones.

C^6H^5 OCH^3 / C^6H^5 OCH^3 — (I).

C^6H^5 Cl / C^6H^5 Cl — (II).

R C^6H^5 / R C^6H^5 — (III). { *a*, $R = C^6H^5$; *b*, $R = H$.

CHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Structure des protéines.* Note de M. **Dikran Dervichian**, présentée par M. Charles Mauguin.

La molécule de protéine en solution serait constituée par une double couche d'acides aminés. Chacune de ces deux couches, accolée à l'autre par sa face hydrophobe (ensemble des chaînes latérales du type leucine) et tournant vers l'eau sa face hydrophile (groupes polaires des chaînes latérales du type arginine ou acide aspartique), reproduit la couche monomoléculaire que l'on obtient en étalant une protéine à la surface de l'eau. D'après l'espace connu occupé par un reste aminoacide dans une couche monomoléculaire, on calcule que la particule d'une protéine de la classe 35000 se présenterait sous la forme d'un objet aplati de 55 à 65 Å de côtés et 18 à 12 Å d'épaisseur. Le rapport de dissymétrie serait de 3 à 5,5. Appliquant les calculs de Herzog, Illig et Kudar et de F. Perrin aux données de Svedberg, A. Polson ([1]), assimilant les molécules de protéines à des ellipsoïdes aplatis, trouve, pour la même classe, des rapports d'axes allant de 2,5 à 5,5. D'après l'hypothèse que je propose, le rapport de dissymétrie croîtrait avec le poids moléculaire.

Dans chacune des deux couches accolées, l'ensemble des différents

---

([1]) *Kolloid Z.*, 88, 1939, p. 51.

aminoacides constituerait un véritable cristal mixte à deux dimensions. Les têtes aminoacides α seraient maintenues aux sommets d'un réseau hexagonal ([2]). En joignant les positions des acides aminés de même espèce, on obtient, superposé à ce réseau élémentaire, une espèce de superstructure de même symétrie hexagonale. En particulier, les deux ensembles de chaînes latérales polaires et non-polaires, placés de part et d'autre du réseau élémentaire, constituent deux réseaux hexagonaux centrés, décalés l'un sur l'autre. Les dimensions atomiques laissent juste la place pour un assemblage avec un arrangement alterné, c'est-à-dire avec les chaînes latérales alternativement polaires et non-polaires dirigées, suivant le cas, vers le haut ou vers le bas du feuillet. Cette structure semble en accord avec le diagramme de Patterson obtenu dans l'analyse de l'insuline aux rayons X par D. Crowfoot ([3]).

Voici les raisons en faveur de la formation d'une telle molécule. Les expériences de Langmuir sur les couches de protéines prélevées montrent de façon évidente qu'elles présentent une face hydrophile et une face hydrophobe. Pour passer en solution, la molécule est forcée de dissimuler ses parties hydrophobes vers son intérieur, se présentant comme une micelle de savon ou une gouttelette d'émulsion, avec cette différence que pour la particule de protéine la couche superficielle est constituée par les groupements différents d'une même molécule. Les différents aminoacides assemblés constituent une couche mixte. Or Schulman et Cockbain ([4]) ont montré que les émulsions les plus stables sont obtenues avec des couches protectrices mixtes. Leur étude fait suite, en les répétant à l'interface huile-eau, aux phénomènes d'interactions moléculaires mis en évidence dans les couches monomoléculaires étalées sur l'eau ([5]). Des substances solubles, et par suite incapables de donner une couche d'adsorption stable, injectées dans l'eau sur laquelle est formée une couche normale, peuvent la *pénétrer* et former avec elle une couche mixte encore plus stable. La formation de complexes entre les deux espèces de molécules, dans des rapports stœchiométriques de 1.1, 1.2, 1.3, a été mise en évidence. Il

([2]) Il ne s'agit pas, comme dans la théorie de Wrinch, d'un repliement de la chaîne peptidique suivant certains contours hexagonaux non jointifs.

([3]) Voir J. D. Bernal, *Proc. Roy. Soc.*, A, **170**, 1939, p. 76.

([4]) *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 1940, p. 651.

([5]) Schulman et Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, B, **122**, 1937, p. 29 et 46; Schulman et Stenhagen, *ibid.*, B, **126**, 1938, p. 256.

s'agit de corps, comme l'alcool cétylique et le cétyl-sulfate de sodium, qui, surtout en présence de l'eau, ne peuvent donner de composés du sens chimique du mot.

Si au lieu de deux constituants, nous en envisageons une quinzaine, nous nous trouvons dans les conditions qui président à la synthèse de la protéine sur une surface catalysante. L'hétérogénéité des chaînes et leur espace restreint impose la symétrie hexagonale, et cette symétrie a pour conséquence que le nombre d'aminoacides d'une même variété, entourant un aminoacide différent, soit un multiple de 2 ou de 3. Nous retrouvons ainsi la règle que Bergmann et Niemann ([6]) ont établie par voie d'analyse chimique.

Les couches mixtes sont stables dans des domaines assez étendus de variations de la concentration de la solution sous-jacente, mais il est probable que, suivant le domaine de concentration, un complexe d'une certaine composition est plus stable qu'un autre. On conçoit donc que, lors de la synthèse de la protéine, la composition de la couche complexe et corrélativement la structure géométrique et le poids moléculaire soient conditionnés par la concentration des différents aminoacides dans la solution mère; cette concentration pouvant d'ailleurs varier dans un certain domaine. Inversement, si, dans le liquide qui baigne la molécule constituée, l'on dissolvait un aminoacide pouvant rentrer dans sa constitution, on peut s'attendre à ce que se produise un déséquilibre dans l'édifice et une évolution vers une nouvelle répartion superficielle, créant des unités plus petites ou plus grandes, mais dont le rapport avec la masse de la molécule initiale ne peut être qu'un multiple de 2 et 3. Ceci expliquerait la dissociation des protéines en molécules sous-multiples sous l'action des aminoacides, de l'urée etc.

Chaque feuillet de la molécule de protéine constitue en somme le plus petit élément à symétrie hexagonale que l'on puisse constituer en associant différents aminoacides dans des proportions variables, mais à choisir dans la série des nombres $2^n.3^m$. On ne peut retirer un aminoacide du réseau ou en ajouter un sans que tout l'édifice ne s'écroule ou du moins sans que le nombre total des constituants ne passe à une nouvelle répartition. Telle serait la signification des variations discrètes et du groupement en multiples trouvés par Svedberg dans la série des poids monomoléculaires des protéines.

([6]) *J. Biol. Chem.*, 115, 1936, p. 77; 118, 1937, p. 301.

LITHOLOGIE. — *Sur un nouveau gisement de basalte dans les Vosges.* Note de M. **René Weil.**

Nous avons constaté l'existence d'un gisement basaltique dans la région de Guebwiller près du lieudit Peternit, au pied du Geiskopf, un peu au-dessus d'un sentier, à l'altitude de 600^m environ. L'affleurement a pu être dégagé de la couche d'humus qui le recouvrait (forêt de sapin) sur une longueur de 4^m. La roche encaissante est le porphyre brun (andésite) du Geiskopf.

Ce basalte est si fortement désagrégé qu'il s'émiette sous la pioche. Il est de couleur jaune et ne se distingue pas extérieurement des grauwackes altérées que l'on trouve près de Guebwiller. Cependant, dans la cassure, on reconnaît facilement les vestiges de cristaux d'olivine qui peuvent atteindre de 2 à 3^{mm} et sont transformés en mica noir. C'est cette transformation de haute température en biotite qui a préservé les cristaux d'olivine d'une altération ultérieure en serpentine et leur a permis de conserver leurs formes cristallines (m, e^1, g^1). Certains cristaux paraissent s'être transformés en un seul individu de mica : ils montrent un clivage et une extinction uniques. D'autres cristaux d'olivine n'ont pas été transformés en mica mais en serpentine réticulée, suivant le processus habituel.

On ne constate la présence ni de pyroxène ni d'amphibole, même sous forme de microlites; des pseudomorphoses en oligiste, qui sont assez abondantes, paraissent devoir être rapportées au péridot plutôt qu'à l'une de ces espèces. La magnétite non transformée en limonite est rare.

Les feldspaths, reconnaissables à leurs formes, ont été complètement transformés en séricite et non en saussurite comme on aurait pu s'y attendre. L'altération est la même pour les phénocristaux et pour les microlites de la pâte. L'abondance de ces feldspaths est assez grande pour que la roche puisse être considérée comme un basalte et non comme une péridotite; aucun autre minéral tels que néphéline, leucite, mélilite, qui permettrait une dénomination plus précise, n'a pu être déterminé.

L'aspect de la pâte recristallisée rappelle celui de la nontronite. On constate en outre, dans la pâte, des amygdales microscopiques formées d'une zone externe de biotite et de gœthite et d'une zone interne de muscovite un peu verdâtre disposée en lamelles perpendiculaires au contour de l'amygdale et plus ou moins mélangée de petits cristaux de chlorite.

L'analyse chimique de cette roche (Raoult) fournit les pourcentages suivants :

SiO^2.....	46,76	CaO.....	1,46	H^2O^+....	6,44
Al^2O^3....	23,40	Na^2O.....	2,37	H^2O^-....	2,20
Fe^2O^3....	7,57	K^2O.....	3,99	MnO....	0,11
FeO.....	1,83	TiO^2.....	1,42		
MgO.....	2,27	P^2O^5....	0,43	Total...	100,03

La teneur en eau est si forte que le calcul de la composition minéralogique virtuelle ne mènerait à rien. Cette analyse montre cependant, par rapport à un basalte normal non altéré, que la teneur en silice n'a pas sensiblement varié, qu'il y a eu enrichissement en alumine et perte de magnésie et de chaux et qu'il y a eu apport de potasse. La teneur en potasse rend bien compte de l'abondance des micas ([1]).

La courbe de déshydratation (J. Orcel) décèle une forte proportion d'eau hygroscopique et la présence de minéraux hydratés, mais l'interprétation précise en est impossible si l'on ne fait appel à d'autres méthodes d'investigation.

L'âge de cette venue basaltique est inconnu. L'état de décomposition avancée de la roche, comparé à la fraîcheur des basaltes tertiaires d'Alsace, pourrait témoigner d'un âge plus ancien; mais il peut ne résulter que des circonstances locales. La teneur en feldspaths rapproche cette roche du basalte de Reichshoffen et l'éloigne des autres roches éruptives basiques du Haut-Rhin (limburgites et basaltes néphéliniques).

GÉOLOGIE. — *Les accidents de la bordure septentrionale et nord-orientale du synclinal crétacé de Camps (Var).* Note de M. **Antonin Lanquine**, présentée par M. Charles Jacob.

J'ai analysé ([1]) les complications structurales de la terminaison orientale du chaînon de Saint-Quinis, c'est-à-dire du synclinal de Camps. Il convient maintenant de procéder ainsi pour les accidents de la bordure nord et nord-est de cette unité tectonique, en résumant mes observations

---

([1]) On peut comparer l'altération de ce basalte à celle des basaltes du Cantal (Cf. H. Erhart, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 537), mais pour ceux-ci il y a eu élimination des alcalis.

([1]) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 650.

détaillées ([2]) dans la région située au voisinage et au sud de la route nationale de Flassans à Brignoles.

Au delà, vers l'Ouest, du croisement de cette route avec celle de Besse à Cabasse, le Trias supérieur, je le rappelle, forme la base d'un grand ensemble Lias-Jurassique développé vers le Sud jusqu'à la Crête des Aigus. La succession régulière du Rhétien aux Dolomies portlandiennes ([3]) y est représentée.

Le Keuper, donc, entamé par quelques petites saillies de Muschelkalk au nord de la route nationale, s'enfonce en large voûte sous le Rhétien qui présente la même allure entre les points cotés 279,1 et 285,7. Les plongements de ce terrain, cependant, sont plus accentués au Nord, sous la colline de Maunier dont le faîte est formé de Dolomies néojurassiques. Ces Dolomies constituent la zone axiale d'un long synclinal dirigé E-W et jalonné par les sommets de l'Hubac de la Pellegrine et de Clavière en direction de Camps.

A l'Est, quelques étirements se montrent au pied de la colline de Maunier et de la Colle Balardy qui la prolonge au-dessus du Trias de Flassans. En montant sur cette seconde hauteur, en effet, on voit d'abord le Lias supérieur, qui la couronne, couvrir directement le Keuper. L'Hettangien qui apparaît sur le bord oriental, avec très peu de Domérien, sous le Toarcien, n'affleure ensuite à l'Ouest que vers le point 260,3. Ici, le Lias supérieur et le Bajocien, qui lui succède sur la Colle Balardy, vont manquer et le Bathonien marneux couvrira directement l'Hettangien, le tout plongeant à l'Ouest. A peu de distance de la route nationale, enfin, l'ensemble du Bathonien, qui comprend là sa partie supérieure calcaire, s'étire à son tour et l'Hettangien vient directement au contact des Dolomies portlandiennes.

Il importe de suivre attentivement cette intersection et ses abords aux environs du point 324,5 et loin au delà, vers l'Ouest. Plusieurs complications vont apparaître sur ce trajet.

C'est en premier lieu, contre les Dolomies, un redressement marqué de l'Hettangien, très broyé, qui forme le flanc nord de la voûte maintenant

---

([2]) Il s'agit, cette fois, de levers au 1/20000 dont la future traduction cartographique permettra de nombreuses rectifications de la feuille géologique de Draguignan au 1/80000.

([3]) Succession que j'ai précédemment décrite du point de vue stratigraphique. Cf. *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 32, n° 173, 1929; 38, n° 191, 1935.

déversée. C'est ensuite un remarquable abaissement d'axe des couches néojurassiques de Maunier qui entraîne la dépression des Selves et détermine, au Sud-Ouest d'abord puis au Sud, le plongement des Dolomies sous le Lias inférieur, base de la série des Aigus.

Le chevauchement se poursuit jusqu'au revers méridional de l'Hubac de la Pellegrine avec un pendage sud constant de l'Hettangien et des Dolomies subordonnées. Cependant, au voisinage du point coté 372,5, à l'est du domaine du Pérégrinage, une assez large bande de Rhétien apparue sous l'Hettangien et, même, un lambeau de Keuper vite laminé à l'Ouest, viennent s'intercaler à la base du refoulement. Ces termes appartiennent évidemment à la partie axiale de la voûte indiquée ci-dessus, devenue un anticlinal serré à flanc inverse totalement étiré au Nord.

Au voisinage immédiat de la bastide du Pérégrinage, le long du vieux chemin de Flassans à Camps d'abord, puis entre cette voie et l'Hubac de la Pellegrine, le Lias moyen et supérieur, le Bajocien, le Bathonien marneux complètent le flanc normal et sont affectés d'un fort pendage sud. Sur le plateau de la Cuérache, une lame d'Hettangien déversée s'intercale entre le Rhétien axial et les Dolomies. Mais il faut aller jusqu'au quartier de Piérascas pour observer l'apparition d'autres termes du flanc inverse. Une coupe orientée S-N et passant entre les éminences cotées 313,3 et 316,1 pour atteindre l'Hubac, donne la succession suivante à partir des Dolomies portlandiennes qui supportent normalement le Crétacé de la cuvette de Camps : quelques assises de Bathonien calcaire, un ensemble Bathonien-Bajocien marneux, assez développé, le Bajocien inférieur à *Witchellia*, un Lias supérieur et moyen peu épais, des couches hettangiennes encadrant le Rhétien axial, puis de nouveau le Lias à silex très réduit et des bancs bathoniens laminés et refoulés sur les Dolomies de l'Hubac. Tout plonge au Sud, mais les termes du flanc inverse se redressent au voisinage des Dolomies qu'ils chevauchent faiblement.

Cependant, entre Piérascas et les pentes sud-ouest du Portlandien sous le signal 399, le chevauchement prend graduellement fin, en corrélation avec une élévation d'axe des Dolomies de l'Hubac. En effet, au nord de la plateforme alluviale de la Grande Pourraque, située sur le Rhétien, les bancs liasiques depuis l'Hettangien jusqu'à l'Aalénien, plongent sous du Bathonien calcaire, avec suppression du Bathonien marneux au col qui franchit le chaînon à l'ouest du point 310,2. Et l'ensemble s'engage maintenant sous les Dolomies néojurassiques, avec un pendage nord. Le même plongement va, d'ailleurs, continuer sur le revers septentrional de l'Hubac et

au-dessus de l'étroit vallon qui aboutit à la route nationale, au voisinage de la bastide ruinée de la Pellegrine. Ce pendage s'accentue sur le bord sud de la dépression où une bande de bauxite à peu près continue, allongée W-E, repose sur les Dolomies très inclinées. Sur cette bauxite, à la limite des pentes boisées de l'Hubac, affleurent des calcaires santoniens roux et grisâtres pétris de Miliolidés ([4]). Dans l'axe de la dépression apparaissent même quelques sables quartzeux du Santonien supérieur. Au reste, cette gouttière synclinale est bordée au Nord par des Dolomies de pendage sud cette fois, sous lesquelles vient, en bref repli, un affleurement de Bathonien supérieur, près de la Pellegrine.

En somme, aucun des éléments structuraux considérés n'est intéressé par un déplacement tangentiel important.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur l'équilibre ionique dans l'atmosphère.* Note de M. **Ouang Te-Tchao** et Mme **Odette Thellier**, transmise par M. Paul Langevin.

I. On sait que dans les couches basses de l'atmosphère, où l'on suppose un état d'équilibre des ions, les équations qui expriment la formation et la destruction des gros ions peuvent être représentées par les expressions

(1) $\alpha\,[M-(P+N)]p=\beta\,Pn$ pour les gros ions positifs,

(2) $\alpha'[M-(P+N)]n=\beta' Np$ pour les gros ions négatifs,

en désignant respectivement par α et α' les coefficients de formation pour les gros ions positifs et négatifs, par P, N, p et n les concentrations des gros ions et des petits ions de chaque signe, par β et β' les coefficients de recombinaison entre P et n, et entre N et p; M étant le nombre des particules en suspension par centimètre cube.

Des expériences systématiques ont été exécutées par l'un de nous ([1]), en vue de vérifier ces deux équations à l'aide de particules artificiellement mises en suspension. Un ([2]) des résultats expérimentaux montre que le coefficient de formation des gros ions est une fonction inconnue de la

([4]) Inexistants sur la carte géologique au 1/80000e de Draguignan.

([1]) Ouang Te-Tchao, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 855; **204**, 1937, p. 852; **204**, 1937, p. 1049; **205**, 1938, p. 1464; **206**, 1938, p. 239; **209**, 1939, p. 1288.

([2]) Ouang Te-Tchao, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 271.

grosseur des particules et non pas une constante, comme on le suppose généralement.

II. Dans un Mémoire inédit ([3]), Paul Langevin a donné une théorie du coefficient de formation des gros ions. En supposant que chaque rencontre entre un petit ion et une particule neutre entraîne la formation d'un gros ion, il déduit une expression pour α en calculant le flux des petits ions positifs qui entrent dans une sphère de rayon r autour d'une particule neutre de rayon a, par influence électrostatique et par diffusion des petits ions,

$$(3) \qquad \alpha = \frac{4\pi a D_1}{J} \qquad \text{avec} \qquad J = \int_0^1 e^{-\frac{\gamma}{2}\frac{\rho^4}{1-\rho^2}} d\rho,$$

où D_1 est le coefficient de diffusion pour les petits ions positifs, $\rho = a/r$, et $\gamma = e^2/aKT$; K étant la constante de Boltzmann et T la température absolue.

III. Il est facile de déduire de l'expression de Langevin une relation entre les concentrations d'ions. En effet, d'après (3), α est proportionnel à D_1 pour une grosseur déterminée des particules. Puisque D_1 est proportionnel à son tour à la mobilité des petits ions positifs (k_1), il vient

$$(4) \qquad \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{k_1}{k_2}.$$

D'autre part, β est défini par le rapport de Langevin ([4]) et est égal à $4\pi e k_2$; on a donc

$$(5) \qquad \frac{\beta}{\beta'} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Il résulte de (4) et de (5), et en tenant compte de (1) et (2), que

$$(6) \qquad \frac{N}{P}\left(\frac{p}{n}\right)^2 = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2.$$

IV. Pendant six mois des années 1938 et 1939 des mesures d'ionisation ont été faites par l'un de nous à l'Observatoire géophysique de Chambon-

---

([3]) La théorie complète a été reproduite dans un article de Ouang Te-Tchao (*Annales de Physique*, sous presse).

([4]) *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 414 et 533.

la-Forêt [5]. Ces mesures [6] avaient lieu tous les jours à 9^h, 13^h, 17^h et étaient parfois continuées pendant la nuit toutes les 4 heures. Le tableau suivant donne les moyennes mensuelles obtenues et les valeurs calculées des deux membres de l'équation (6).

	p.	n.	P.	N.	k_1.	k_2.	$\frac{N}{P}\left(\frac{p}{n}\right)^2$.	$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2$.
Juin 1938......	540	450	1420	1380	1,69	2,03	1,40	1,44
Juill. »	560	485	1200	1130	1,75	2,05	1,26	1,37
Août »	635	395	1070	1180	1,73	2,60	2,85	2,26
Sept. »	550	475	1300	1400	1,82	2,21	1,44	1,47
Oct. »	530	465	1580	1670	1,92	2,23	1,37	1,35
Fév. 1939......	340	280	2070	2220	1,91	2,38	1,58	1,55

La vérification de la formule (6) est satisfaisante.

Avec les séries de mesures étendues sur 24 heures (22 séries pendant les 5 mois de 1938) on peut suivre la variation diurne des deux quantités précédentes qui est donnée dans le tableau suivant :

	p.	n.	P.	N.	k_1.	k_2.	$\frac{N}{P}\left(\frac{p}{n}\right)^2$.	$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2$.
1 heure........	750	640	1620	1520	1,95	2,26	1,29	1,34
5 »	660	525	1520	1500	1,94	2,46	1,56	1,61
9 »	495	375	1520	1620	1,70	2,27	1,86	1,78
13 »	540	430	1390	1480	1,71	2,24	1,68	1,72
17 »	660	530	1220	1120	1,80	2,25	1,42	1,56
21 »	900	800	1170	1110	1,81	2,17	1,20	1,44

Les deux quantités calculées semblent présenter des variations diurnes assez nettes dont l'accord est encore satisfaisant.

ALGOLOGIE. — *Sur l'existence réelle de multiples espèces et variétés dans le genre* Pediastrum *Meyen*. Note de M. **Pierre Bourrelly**, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

Depuis la création du genre *Pediastrum* par Meyen, en 1828, de nombreuses espèces et variétés ont été décrites. De toute évidence, un

---

(5) Pour le détail de ces observations, voir *Annales de l'Institut de Physique du Globe*, Paris, **19** (sous presse).

(6) Mme O. Thellier, *Annales de l'Institut de Physique du Globe*, Paris, **14**, 1936, p. 71; *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1124.

certain nombre d'entre elles sont à rejeter parce qu'elles ne représentent que des stades différents, séniles ou juvéniles, d'une même espèce.

Récemment différents auteurs, en particulier N. V. Morozova-Vodianitskaia, puis E. Bigeard ont entrepris une révision partiellle ou totale du genre *Pediastrum*, E. Bigeard ne reconnaît plus l'existence que de 8 ([1]), puis de 9 ([2]) espèces. Cette compression est largement approuvée, dans l'ensemble, par G. Deflandre ([3]).

Les travaux expérimentaux que j'ai entrepris sur les *Pediastrum* m'ont conduit à des résultats nettement différents. Persuadé que les cultures à partir d'une unique cellule pouvaient seules résoudre définitivement le problème, j'ai cultivé depuis deux ans toutes les espèces ou variétés que j'ai pu me procurer et que mon expérience personnelle m'incitait à prendre en considération.

Mes isolements ont été faits en milieu L_4 de Lefèvre, puis, au bout de quelques semaines, entretenus en milieu L_1, plus minéralisé, pour éviter de trop fréquents repiquages.

Toutes les espèces ou variétés cultivées dans ce même milieu, dans des conditions identiques de température et de lumière, sont restées rigoureusement semblables à ce qu'elles étaient dans leurs stations d'origine, et différentes entre elles. Les expériences ont été répétées sur des espèces ou variétés semblables provenant de stations parfois très éloignées, avec le même succès.

Enfin une seconde série d'isolements de ces espèces avait été faite en milieu de Detmer au 1/3. Comme les résultats morphologiques étaient tout aussi concluants et superposables à ceux de la première série, mais que la multiplication des cellules était moins rapide, j'ai abandonné ce milieu.

Il me paraît impossible de nier que des cellules conservant, pendant 2 ans (après environ 200 générations et passage dans 4 milieux différents), leurs caractères d'origine soient de *bonnes espèces*.

J'avais déjà établi ([4]), avec M. M. Lefèvre, que l'ornementation était parfaitement stable et spécifique, contrairement à l'opinion de certains auteurs.

([1]) *Les Pediastrum d'Europe* (*Thèse de doct. ès Sc.*, Paris, 1933).

([2]) *Bull. Soc. franc. Microsc.*, 8, 1939, p. 13 et 33-37.

([3]) *Ibid.*, p. 37-40.

([4]) M. Lefèvre et P. Bourrelly, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 368.

Je crois pouvoir affirmer aujourd'hui :

1° qu'il n'existe pas une forme planctonique et une forme benthique pour la même espèce;

2° que la clathration est une manifestation des facteurs internes, nettement spécifique dans son intensité mais variable avec l'âge de la cellule; les différences morphologiques entre espèces graciles et espèces compactes se maintiennent indéfiniment en culture;

3° que les variations des détails morphologiques (comme par exemple la longueur, l'égalité ou l'inégalité des pointes des cellules marginales, la profondeur et l'angle des échancrures) ne sont pas uniquement dues à l'état jeune, adulte ou âgé des cellules, mais sont souvent des caractères spécifiques de grande valeur.

Après expérimentation, je reconnais l'existence des espèces ou variétés suivantes :

Pediastrum Boryanum (Turp.) Menggh., *P. Boryanum* var. *longicorne* Reinsch; *P. integrum* Naegeli; *P. tetras* var. *tetraodon* (Corda) Rabenhorst; *P. angulosum* (Ehrbg.) Menegh.; *P. duplex* type (ornementé de points ordonnés); *P. duplex* var. *coronatum* Racib., *P. duplex* var. *asperum* Al. Braun; *P. duplex* var. *cohaerens* Bohlin; *P. duplex* var. *clathratum* Braun; *P. biradiatum* Meyen var. *longecornutum* Gutwinski; *P. simplex* (Meyen) Lemmermann; *P. clathratum* (Schroeter) Lemmermann). A cette liste il convient d'ajouter *P. Kawraiskyi* Schmidle et *P. Braunii* Wartm. (dont personne ne songe à contester l'existence) ainsi que *P. Heimii*, espèce nouvelle très caractéristique que je viens de découvrir dans des matériaux récoltés à Madagascar par M. Roger Heim, et dont la diagnose sera publiée ultérieurement.

Le nombre des espèces que j'ai pu me procurer et cultiver est très restreint si l'on considère le nombre d'espèces et variétés décrites par les divers auteurs. Il est donc probable que, ces formes ayant été isolées, bon nombre d'entre elles seront également reconnues stables et viendront encore compléter la liste ci-dessus.

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications obtenues par l'action directe de la colchicine sur des inflorescences de Crucifères et des fruits de Papavéracées.* Note [1] de Mlle **Lisette Piettre**, présentée par M. Louis Blaringhem.

La colchicine, agissant sur de très jeunes plantes en voie de croissance, provoque un gigantisme qui se révèle jusque dans les parties florales de

[1] Séance du 16 décembre 1940.

l'individu traité (Pétunias, Lins géants de M. Simonet examinés au Laboratoire du Cap d'Antibes). J'ai obtenu facilement des hypertrophies de rameaux, de tiges (Crucifères, Graminées, Liliacées, Linacées, Cucurbitacées, Équisétacées, ...) par applications d'un mélange à parties égales de colchicine (2 %) et d'agar agar (3 %). Mais les fleurs réagissent-elles quand elles sont soumises à l'action aussi brutale d'un semblable mélange ? L'expérience, tentée à Antibes, a été reprise et poursuivie à la Station Berthelot à Bellevue (S.-et-O.).

Le mélange cité plus haut, placé sur des inflorescences en voie de formation de diverses Crucifères, Giroflée, Cameline, Cresson alénois, entraîne des modifications. Les jeunes boutons floraux ne se trouvent naturellement pas au même stade de croissance : sur une inflorescence de dix à treize fleurs, quatre, cinq ou six boutons ont réagi. Les boutons floraux avancés ne semblent subir aucune transformation, étant déjà trop différenciés pour subir l'action d'un nouvel agent extérieur. Je prends comme type de fleur modifiée la Giroflée, les transformations des autres Crucifères citées étant du même ordre. La fleur (*fig.* 9) acquiert un aspect trapu (*fig.* 1 et 2)



De 1 à 5 : Giroflée traitée; de 6 à 9 : Giroflée témoin.

caractéristique des tissus végétatifs traités par ce mélange colchicine-agar-agar.

I. L'axe de l'inflorescence est hypertrophié et les jeunes boutons floraux restent groupés en une grappe compacte du type chou-fleur; les pédoncules floraux sont courts et épais. Les boutons modifiés (*fig.* 3) diffèrent des boutons témoins (*fig.* 6); ils sont trapus, gonflés, leurs sépales

s'écartent brutalement sous la poussée des pièces internes toutes développées en largeur. Les pétales sont très transformés : l'onglet (*fig.* 7) reste court et charnu (*fig.* 4), de même que le filet des étamines qui conserve une structure pyramidale (*fig.* 5) au lieu de s'étirer en une lame mince et étroite (*fig.* 8). Par leur aspect extérieur, les anthères et l'ovaire, parties essentielles de la reproduction, ne semblent pas avoir subi de modifications importantes, et il y a possibilité de récolter du pollen de qualité et des graines susceptibles de germer. L'étude histologique, interrompue par les événements, révélera sans doute une influence de l'alcaloïde sur les cellules-mères de pollen et sur les ovules en voie de formation. D'après les constatations déjà faites sur des coupes de tissus végétatifs traités à la colchicine, il est probable qu'à ces déformations d'organes floraux correspondent des modifications d'ordre anatomique, différence de taille des cellules, dépôts variables de cellulose ou de lignine, diverses variations dans le nombre des assises cellulaires.

II. L'application du même mélange sur des fruits en voie de formation, en particulier sur de jeunes capsules de Papavéracée (*Meconopsis cambrica*), provoque le changement de forme, le raccourcissement du fruit caractéristique du genre. La capsule reste courte, elle se développe en largeur au lieu de devenir longue et étroite. Elle se dessèche lentement, ses parois ayant réagi sous l'action de la colchicine.

En résumé, l'action brutale de la colchicine sur l'organisation des fleurs de Crucifères et des fruits de Papavéracées est bien différente de l'action lente et graduée constatée le plus souvent lors de l'obtention des plantes tétraploïdes pour d'autres familles. L'alcaloïde introduit par diffusion dans les jeunes plantules, pénétrant progressivement, paraît être supporté au cours du développement des tissus en voie de formation, tissus qui sont plus ou moins modifiés, conservant cependant un certain équilibre biologique. Les fleurs, parties reproductrices de ces plantes traitées jeunes, quoique de plus grande taille, offrent leurs caractéristiques régulières. La présence continue et l'action progressive de la colchicine au cours de toute la vie de la plante aboutissent à un phénomène de gigantisme.

Au contraire, l'action brutale de la colchicine au même taux de concentration sur des inflorescences dont les jeunes boutons sont ébauchés et en voie de développement provoque un arrêt de croissance et l'altération manifeste des boutons sur le point de s'épanouir, ceci accompagné d'une division cellulaire marquée des axes purement végétatifs dont l'état de fascie traduit en quelque sorte une ébauche de gigantisme.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'édification expérimentale de structures du type conjonctif est,* in vivo *comme* in vitro, *une potentialité de certains tissus épithéliaux embryonnaires différenciés.* Note de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'édification de structures du type conjonctif par un tissu embryonnaire d'origine épithéliale, isolé à l'état pur, a été établie d'abord *in vitro* (1935) : les cultures d'épithélium vitellin de la Poule construisent des fibres réticulaires, puis des faisceaux collagènes. Cet appareil fibreux est élaboré aussi, dans une certaine mesure, lorsque le milieu ne fournit pas d'apport protéique (liquide de Tyrode). L'entoblaste vitellin, dans les cultures prolongées, perd sa structure épithéliotypique et se transforme progressivement en un tissu fibroblastique à survie indéfinie. Mais, que la cellule vitelline prenne le type fibrocyte, ou passe à l'état de macrophage, en acquérant une forme et des propriétés physiologiques spéciales nouvelles, elle conserve, néanmoins, son pouvoir spécifique de sécréter les enclaves qui la caractérisent (1).

R. Lévi-Montalcini et E. Sacerdote décrivent ensuite (1937-1938), la formation de fibres réticulaires et de faisceaux collagènes dans des cultures pures d'épithélium iridien au 19e passage, puis dans l'épithélium amniotique et les feuillets blastodermiques; ils figurent, à leur tour, les fibres de l'entoblaste vitellin (1). M. Chauvet (1940), étudiant ce même tissu, chez l'embryon, confirme mes résultats sur la formation des fibres argyrophiles (2).

J'ai entrepris des recherches (3), afin de vérifier si les *créations de laboratoire* obtenues *in vitro*, se reproduisent, par voie expérimentale, *in vivo*.

L'entoblaste vitellin de l'aire extravasculaire de la vésicule ombilicale, chez l'embryon de la Poule, au quatrième jour, associé à l'ectoblaste, ou séparé par ma méthode d'isolement (1), est greffé, dans un pectoral, ou sous la peau de 19 poussins âgés de 1 à 5 jours. Ils sont sacrifiés après un délai variant de 1 à 30 jours. L'entoblaste vitellin isolé est greffé, d'autre part, dans la chambre antérieure de l'œil d'une

---

(1) J.-André Thomas, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 1, 1938, p. 210-579 (Bibliographie); *Arch. f. exper. Zellforsch.*, 22, 1938, p. 15-37. (Rapport au 5e *Congrès intern. Cytologie expérimentale*).

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 193, 1940, p. 45-46.

(3) Ces expériences, poursuivies en 1936 et 1937, n'ont pu être publiées jusqu'à présent.

série de poussins. Les fragments de muscle et les yeux greffés sont examinés par les techniques histologiques : coupes en série, trichromes au bleu *Masson*, azan, imprégnations argentiques (*Laidlaw*) etc. L'histologie spéciale des greffons et les réactions provoquées chez les porte-greffes seront décrites ailleurs.

Dans le muscle et, accessoirement, sous la peau, pendant les 3 premiers jours, l'entoblaste conserve en majeure partie son aspect épithéliotypique. Les greffons d'un jour ne comprennent que des fibres réticulaires proprement dites, non colorées par les teintures électives du collagène, bien mises en évidence, en noir intense, par l'imprégnation à l'argent. Après 2 jours, les fibres réticulaires sont nombreuses, de plus grande taille, constituent des fascicules et des faisceaux peu ondulés, anguleux irréguliers, retenant plus ou moins intensément les colorants du collagène. S'il y a des zones entoblastiques profondes, en dégénérescence, les faisceaux n'y apparaissent pas. Des cellules vitellines se libèrent, contenant encore un peu de deutoplasme, puis essaiment : elles prennent l'état de macrophage et d'histiocyte actif, à membrane ondulante typique. Au quatrième jour, le tissu vitellin est en transformation fibroblastique progressive; au sixième, les faisceaux collagènes, néoformés par le greffon, sont abondants, épais, ondulés, intensément colorables par les mélanges de bleu d'aniline; certains, parmi les plus gros, peuvent s'imprégner en brun légèrement violet par la méthode de Laidlaw, ils sont déjà plus mûrs. Dans les stades ultérieurs, le collagène extrêmement abondant de l'entoblaste fibroblastique et celui de l'hôte ne peuvent être distingués avec certitude.

Les lames et nodules d'ectoblaste édifient des fébrilles réticulaires; des fibres teintées par les colorants du collagène peuvent se développer entre les basales de deux lames, lorsqu'elles se côtoient, ou dans les nappes épithéliales de croissance.

Dans la chambre antérieure de l'œil, la fibrillogenèse et la transformation fibroblastique de l'entoblaste, pendant les premiers stades de l'évolution des greffes, sont de même nature que celles qui viennent d'être décrites.

Inséré en sacs de collodion dans la cavité péritonéale des poussins, l'entoblaste vitellin construit, avant qu'il dégénère, des fibres réticulaires qui prennent les caractères tinctoriaux du collagène.

Les résultats expérimentaux obtenus chez l'animal, confirment ceux établis en culture de tissus; leur signification, ainsi que les difficultés théoriques et terminologiques soulevées, ont été discutées en partie (1). La potentialité d'élaborer des structures du type conjonctif, — pouvant

toutefois conserver des caractères propres, — semble donc appartenir à certains tissus embryonnaires d'origine épithéliale, ou se développer par épigenèse, lorsque cela est compatible avec le degré de différenciation. Cette potentialité apparaît très probablement dans le tissu épithélial néoplasique des tumeurs mixtes, ou, peut-être, dans certains cas, au cours de l'inflammation.

ZOOLOGIE. — *Un Soricidé nouveau du Pléistocène; considérations paléobiogéographiques.* Note de M. **Henri Heim de Balsac**, présentée par M. Maurice Caullery.

La Faculté catholique de Lille possède dans ses collections géologiques un lot de Micromammifères pléistocènes du Nord de la France, dont elle nous a confié l'étude. Lot d'un intérêt tout à fait particulier, si l'on considère la composition faunistique de cet ensemble.

Le gisement, découvert et exploité par un amateur [1], provenait d'une grotte ou d'un abri sous roche, situé probablement au voisinage de Bavay (Nord). P. Pruvost ayant reconnu la présence du grès calcaire glauconieux ou tourtia de Bellignies, parmi les débris rocheux accompagnant les os, la provenance régionale du gisement se trouve établie. La faune se décompose ainsi : Microtinés; *Lemmus lemmus*, *Dicrostonyx henseli*, *Microtus anglicus*, *M. ratticeps*, *M. arvalis*, *M. agrestis;* Muscardinidé, *Eliomys;* Cheiroptères, *Rhinolophus hipposideros*, *Rh. ferrum-equinum, Myotys myotys*, *M. dasycneme*, *M. bechsteini*, *M. nattereri*, *M.* aff. *daubentoni*, *M. mystacinus;* il existe, en outre, plusieurs autres formes de *Myotys* que nous ne pouvons identifier pour l'instant, à l'exception de *M. exilis* Heller, forme éteinte, récemment décrite du Cromerien de Rhénanie (Pliocène supérieur ou Post-Pliocène). Enfin un Soricidé inédit que nous appelons *Sorex minutissimus* nov. sp. (une mandibule gauche où il ne manque que la Pm_1 et la pointe de l'apophyse angulaire).

Forme caractérisée par :

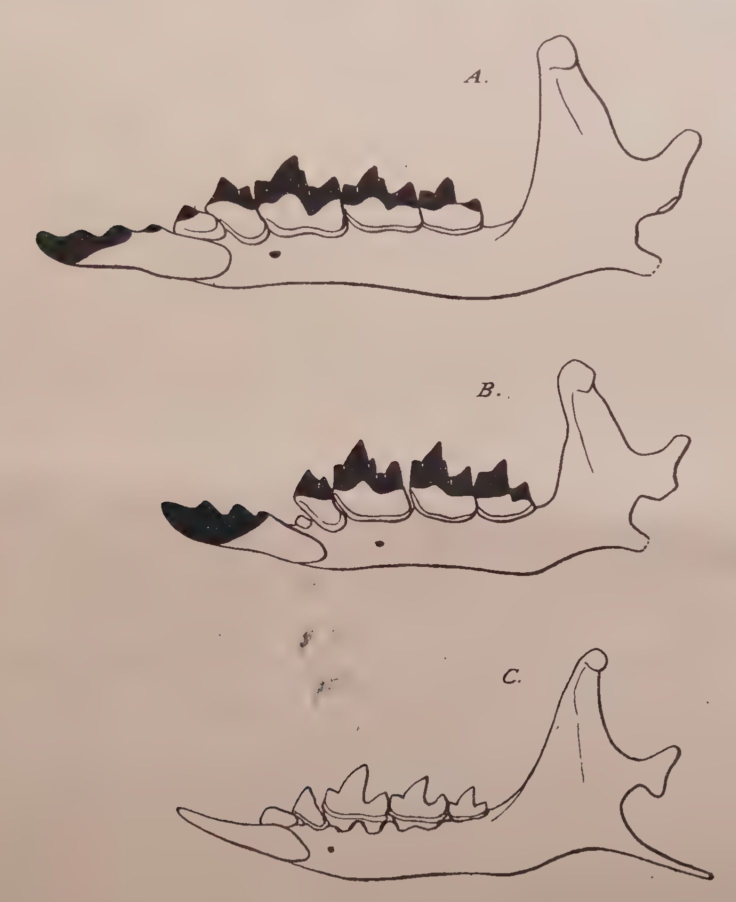
taille très faible (long. incisive-condyle $7^{mm},5$, rangée dentaire 5,1); mandibule plus courte que chez *S. minutus*, mais de même diamètre; portion coronoïde plus incurvée

---

([1]) Cet amateur, aujourd'hui décédé, n'a laissé que des renseignements très insuffisants quant aux conditions mêmes du gisement.

en avant, à crête plus proche du bord antérieur; trou mentonnier sous le métaconide de M_1; molaires plus courtes, mais plus hautes que chez *minutus*; incisive plus relevée, mais ressemblant à celle d'*araneus*; pigmentation des dents plus étendue.

Ce *Sorex* est absolument différent des formes éteintes, récemment décrites du Quaternaire d'Europe. Il n'appartient à aucune des nombreuses formes américaines. Parmi les *Sorex* paléarctiques, il n'est guère que



Mandibules de : A, *Sorex minutus*; B, *S. minutissimus* nov. sp.; C, *Suncus etruscus*. (× 10.)

S. tscherskii qui s'en approche. Peut être *S. minutissimus* représente-t-il une forme ancestrale de *S. tscherskii* Ognev, connu des anciens Gouvernements de Moscou, Wladimir et Orel, ainsi que de la région du Baïkal à Sachalin. Les diagnoses et photographies d'Ognev ne sont pas assez expressives pour résoudre la question. Toujours est-il que *S. minutissimus*

est le plus petit *Sorex* fossile. Sa taille correspond à celle de *Suncus etruscus*, *S. madagascariensis*, *S. pannonicus* du Villafranchien de Hongrie, *Sorex tscherskii neglectus*, et *Microsorex hoyi winnemana* qui sont les plus petits Mammifères connus.

Pour des raisons trop longues à discuter ici, nous estimons que les fossiles du gisement susnommé sont tous de même âge, à l'exception de *Rh. ferrum equinum*. Les Lemmings (*Lemmus*, *Dicrostonyx*) représentent les éléments les plus *froids* du Paléolithique supérieur (Würmien). Les Cheiroptères (*Rhinolophus*, *Myotys*) sont caractéristiques du climat tempéré de l'Europe moyenne et plusieurs sont arboricoles. Les espèces actuelles ci-dessus mentionnées habitent encore toutes le Nord de la France. Force est d'admettre qu'à l'époque *froide* d'où proviennent ces os, le climat du Nord de la France était comparable à l'actuel et que les Lemmings étaient simplement refoulés par l'Inlandsis nordique dans une région à climat tempéré. Le gisement en question éclaire d'une façon particulièrement significative cette notion, qui commence enfin à se faire jour, de la douceur relative du climat des plaines françaises aux périodes les plus froides de l'époque glaciaire.

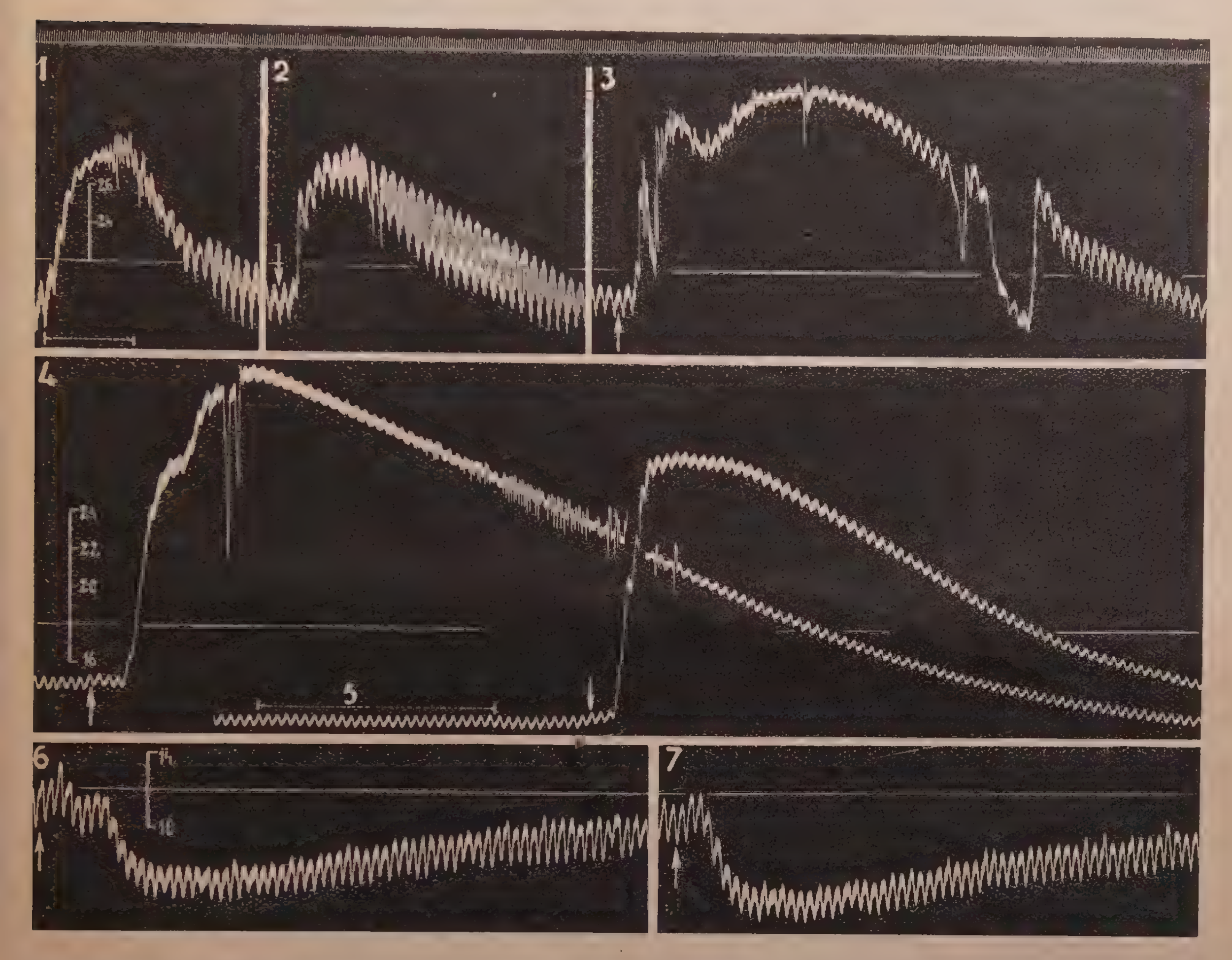
PHARMACOLOGIE. — *Action de la nicotine chez le chien traité par la cocaïne*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Paul Portier.

Parce que, depuis Tainter, la classification des phénylamines chimiquement voisines de l'adrénaline fait état de ce que la cocaïne diminue les effets hypertenseurs de certaines de ces substances tandis qu'elle augmente ceux des autres, l'étude de l'influence de la cocaïnisation sur l'hypertension produite par la nicotine s'imposait dès lors que nous eûmes démontré que certaines phénylamines, en particulier l'hordénine (¹) et l'oxy-hordénine (²), sont douées d'une action nicotinique indéniable.

Les expériences que nous avons consacrées à cette étude nous ont appris que la nicotine renforce et prolonge l'hypertension nicotinique. C'est ainsi que, dans celle dont nous reproduisons ici le graphique, l'injection de 5^{mg} de tartrate de nicotine, qui avait initialement élevé la pression carotidienne de 212 à 324^{mm}, c'est-à-dire de 112^{mm} de Hg, la haussa, après cocaï-

(¹) Raymond-Hamet, *Arch. f. Exp. Pathol. u. Pharmakol.*, **158**, 1930, p. 187.
(²) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 67.

nisation, de 154 à 320^{mm}, par conséquent de 166^{mm} de Hg. Dans cette expérience, l'injection de 0^{mg},02 d'adrénaline fit monter cette même pression



Expérience du 5 *mars* 1938. — Chien de 12^{kg}, anesthésié par le chloralose (12^{cg} par kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes. 2e, 3e et 4e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. En 1 et en 5, entre les traits verticaux réunis par des lignes interrompues, on a pratiqué l'occlusion continue de la carotide droite, la carotide gauche étant reliée au manomètre à mercure. Aux points marqués par les flèches, on a injecté, dans la saphène, en 2, 5 et 7, 0^{mg},02 d'adrénaline dissous dans 2$^{cm^3}$ de soluté physiologique de chlorure de sodium, en 3, 4 et 6, 5^{mg} de tartrate de nicotine en solution dans 5$^{cm^3}$ de ce même soluté. Entre les tracés 3 et 4, l'animal a reçu une injection sous-cutanée de 360^{mg} de chlorhydrate de cocaïne et a été laissé au repos pendant 20 minutes. Entre les tracés 5 et 6, il a reçu trois injections intraveineuses, la 1re de 12^{mg}, la 2e de 24^{mg}, la 3e de 24^{mg} de chlorhydrate de yohimbine. Tracés réduits de moitié.

de 209 à 284^{mm}, donc de 75^{mm} de Hg, avant l'administration de cocaïne, de 134 à 276^{mm}, soit de 142^{mm} de Hg, après celle-ci. Ainsi la cocaïne

renforce davantage l'hypertension adrénalinique que la hausse de pression produite par la nicotine puisque, alors qu'elle augmente celle-là de 89 %, elle n'accroît celle-ci que de 48 %.

Il convient de noter que, chez cet animal, la cocaïnisation supprima complètement la réaction hypertensive à l'occlusion carotidienne, réaction qui, au début de l'expérience, avait porté la pression artérielle de 209 à 288^{mm}, c'est-à-dire à 79^{mm} de Hg au-dessus de son niveau initial.

Il faut, en outre, remarquer que, chez le chien cocaïnisé tout comme chez le chien normal, la yohimbine transforme en hypotension l'hypertension provoquée tant par la nicotine que par l'adrénaline. Toutefois, alors qu'avec l'adrénaline la pression s'abaisse de façon continue, avec la nicotine elle diminue d'abord faiblement puis remonte très légèrement et enfin seulement descend progressivement vers son niveau le plus bas.

Nos expériences montrent que la cocaïnisation n'agit pas sur l'animal entier comme sur les organes isolés puisqu'elle augmente l'action de la nicotine sur celui-là alors que, d'après Ott et Ulman ([3]) ainsi que d'après Thienes ([4]), elle l'abolit sur ceux-ci.

Elles prouvent, en outre, que si, comme l'a montré Hazard ([5]), la spartéine se rapproche de la cocaïne parce qu'elle augmente comme celle-ci l'action hypertensive de l'adrénaline, elle s'en éloigne beaucoup par son influence sur l'hypertension nicotinique qu'elle abolit ([6]) alors que la cocaïne l'accroît.

EMBRYOGÉNIE TÉRATOLOGIQUE. — *Sur les localisations et le mode de développement du tissu décidual dans les embryomes parthénogénétiques et les gestations extra-utérines.* Note de M. **Albert Peyron**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai mis antérieurement ([1]) en évidence l'existence, dans les embryomes testiculaires avec formations chorio-placentaires, d'un tissu décidual dont

([3]) *Journ. of the Americ. Medic. Assoc.*, **44**, 1905, p. 1919.
([4]) *Proceed. of the Soc. f. Exp. Biol. a. Med.*, **25**, 1928, p. 591.
([5]) *Journ. Pharm. et Chim.*, 8e série, **19**, 1934, p. 445.
([6]) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 651.

([1]) *C. R. Soc. Biol.* (Séance du 1er décembre 1940).

les localisations et le mode de développement sont intéressants à comparer avec ceux des nodules déciduaux utérins bien connus chez la Femme.

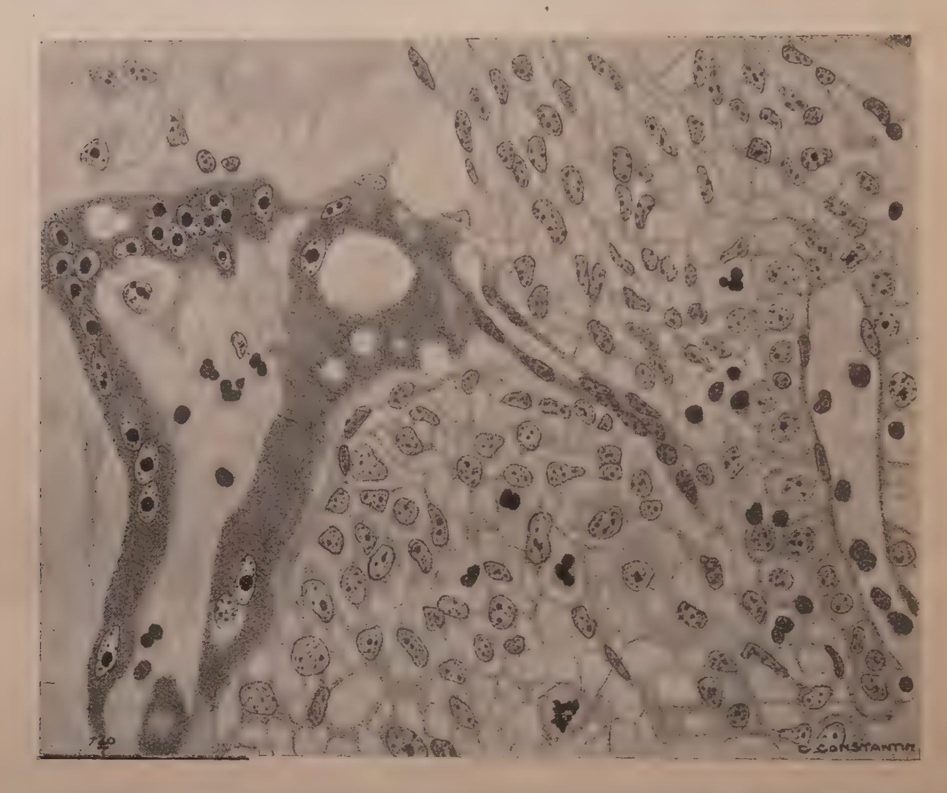
I. L'hypothèse ancienne, rapportant le développement de ce tissu à l'action directe de l'œuf sur la muqueuse utérine, est aujourd'hui écartée, depuis qu'on a constaté, dans les grossesses utérines et extra-utérines, la présence de cellules déciduales ectopiques en des points variables : péritoine de la face postérieure de l'utérus (Josefson), ovaire (Kinoshita), péritoine tubaire (Lange), ou pelvien (Schmorl), grand épiploon (Prochownik), stroma des adénomyomes ou des endométriomes (Amos), ganglions lymphatiques pelviens et péritoine de la face intérieure du diaphragme (Geipel), appendice (Hirchberg). Pour ces deux dernières localisations, le passage du facteur morphogène dans les voies lymphatiques peut être envisagé. Ce développement pluricentrique du tissu décidual (qu'il y aura lieu de vérifier avec soin chez les sujets porteurs d'embryomes) ne peut s'expliquer que par la présence dans le sang d'une hormone généralement rapportée au corps jaune et qui, pour Schiller, serait de nature particulière (théca-lutéine). Mais, si démonstratifs que soient ces faits, les dispositions observées dans nos embryomes montrent qu'il faut également envisager une action directe, locale ou de voisinage, exercée par les formations placentaires; en particulier, on peut retrouver, dans le stroma de la tumeur, une réaction déciduale localisée à la périphérie d'un massif trophoblastique et paraissant correspondre à la zone de diffusion de l'hormone. D'autre part, la curieuse localisation de cette réaction déciduale au feuillet viscéral de la séreuse vaginale peut également être attribuée à l'action de voisinage exercée par le tissu placentaire; on peut même envisager une filtration de l'hormone et son accumulation dans l'exsudat séreux fréquent au niveau de la vaginale.

Quoi qu'il en soit, le passage de l'hormone placentaire dans la circulation ne saurait être mis en doute, car il peut seul expliquer la coexistence de la réaction histologique déciduale et de la réaction gravidique d'Aschheim-Zondek.

II. Les embryomes, non plus que les gestations extra-utérines, ne fournissent pas d'arguments favorables à l'hypothèse de R. Mayer, rattachant la genèse des nodules déciduaux ectopiques à l'existence, en ces points, d'une inflammation chronique antérieure.

III. Le rôle de l'hormone du corps jaune dans la genèse ou la persistance du tissu décidual paraissait jusqu'ici bien établi, à la suite des recherches

expérimentales de Loeb et des constatations histologiques plus récentes de Schiller et de Shaw [2], sur l'existence (en dehors même de la grossesse), de cellules déciduales dans le stroma ovarien, au voisinage du corps jaune.



Le côté gauche de la figure montre, dans un embryome testiculaire, un plasmode placentaire à noyaux multiples. Sur le côté droit, on voit un capillaire sanguin bordé de cellules déciduales caractéristiques, à cytoplasme clair et membranes cellulaires nettes. Au milieu de la figure, stroma d'architecture syncitiale, avec éléments en voie de transformation déciduale. L'un d'eux est en mitose.

Sans diminuer la valeur de ces faits, mes observations sur les embryomes montrent que le problème devra être repris, puisque l'apparition du placenta suffit à déterminer le processus.

---

(2) *Journ. of Obstetrics and Gynecology*, 34, 1927, p. 28 (Bibliographie).

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle joué par l'alimentation et par les variations du taux d'acide ascorbique sur l'évolution de la tuberculose expérimentale du Cobaye.* Note (¹) de M. **Jean Bretey**, présentée par M. Émile Roubaud.

Malgré des conditions expérimentales aussi identiques que possible, nous avons eu, à différentes reprises, l'impression que les délais d'apparition des lésions tuberculeuses chez les Cobayes sont plus courts en hiver qu'en été. Comme le régime de nos Cobayes est différent pendant les deux moitiés de l'année, nous avons voulu voir si l'alimentation est susceptible de jouer un rôle dans l'évolution de la tuberculose expérimentale du Cobaye, analogue à celui décrit par P. Giroud, dans le typhus exanthématique.

Nous avons tout d'abord comparé deux lots de Cobayes, dont l'un était au régime habituel d'hiver composé de foin, de betteraves et de comprimés d'avoine, et dont l'autre recevait des fanes de chou au lieu des betteraves. Cinq jours après le début du régime, tous les animaux furent inoculés par injection sous la peau de $0^{mg},001$ de bacilles tuberculeux virulents. Les survivants furent sacrifiés six semaines plus tard.

Les Cobayes témoins présentaient des ganglions inguinaux et sous-lombaires de la taille d'un pois, leurs rates étaient augmentées de volume et portaient de nombreux tubercules. La moitié des animaux présentait un début de généralisation au foie.

Par contre, chez les Cobayes dont l'alimentation comportait du chou, les ganglions étaient bien moins gros que chez les témoins; les rates, à peine hypertrophiées, présentaient beaucoup moins de tubercules et même, trois fois sur dix, aucune lésion macroscopiquement visible ne pouvait être relevée. Enfin aucun n'avait de lésion aux autres organes. Ces résultats furent exactement reproduits dans une seconde expérience effectuée, dans les mêmes conditions, sur deux lots identiques.

Ces faits pouvaient être interprétés comme résultant de la teneur différente des deux régimes en vitamine C. Bien que quelques auteurs aient contesté l'action de cette vitamine sur la tuberculose, la plupart admettent

---

(¹) Séance du 16 décembre 1940.

que sa carence peut avoir une action défavorable sur l'évolution de la maladie. C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

A cet effet, au cours de deux expériences différentes, des lots de quinze Cobayes chacun ont été mis au régime scorbutigène de Sherman-La Mer-Campbell, et ont reçu des doses variables d'acide *l*-ascorbique. Ceux qui en recevaient $1^{mg},5$ par jour se sont comportés comme nos témoins des expériences précédentes, nourris sans chou. Lorsque la dose est réduite à $0^{mg},4$, et bien qu'il n'y ait pas encore de signes de scorbut, les rates sont très hypertrophiées, bourrées de tubercules, et il y a toujours des lésions au foie et aux poumons. L'aggravation est donc très manifeste chez les animaux carencés. Dans le lot qui recevait 2^{mg} d'acide ascorbique, on observe une légère diminution des lésions par rapport à celui qui n'en recevait que $1^{mg},5$.

Afin de voir si cet effet favorable est encore accru par des doses plus fortes d'acide ascorbique, nous en avons donné à un lot de Cobayes jusqu'à 40^{mg} par jour en injections sous-cutanées. Cette dose correspond sensiblement à celle qui est ingérée sous forme de choux par nos Cobayes des premières expériences. Chez ces animaux, les lésions n'étaient pas moindres que chez ceux qui recevaient $1^{mg},5$ seulement.

Ces expériences, qui portaient sur 140 animaux, montrent donc que, chez le Cobaye carencé en vitamine C, l'évolution de la tuberculose est très aggravée, tant au point de vue du nombre que de la rapidité d'apparition des lésions spléniques. La généralisation aux autres organes est aussi plus précoce. Chez de tels Cobayes, les doses moyennes ($1,5$-2^{mg}) d'acide ascorbique produisent un ralentissement net de l'évolution qui devient dès lors comparable à celle que l'on observe chez les animaux nourris avec le régime habituel d'hiver. Celui-ci est pourtant déjà carencé dans une certaine mesure. Les doses fortes (40^{mg}) sont incapables d'accroître cette action favorable et sont bien loin de reproduire l'amélioration obtenue par le remplacement des betteraves par des fanes de chou. Il en résulte que l'action de celles-ci ne peut être expliquée par leur seule richesse en acide ascorbique.

Différentes hypothèses nous paraissent pouvoir être envisagées :

1° Sous sa forme chimique, l'acide ascorbique ne constituerait pas la totalité de la vitamine C et serait moins actif que sous sa forme naturelle. Cette hypothèse a déjà été proposée par certains auteurs, qui ont observé des cas de scorbut résistant à l'acide ascorbique, mais ces cas sont rares.

2° L'acide ascorbique, absorbé sous sa forme naturelle, agirait en synergie avec d'autres vitamines, A ou P par exemple. Mais nos animaux recevaient, par leur régime, des quantités suffisantes de la première, et l'action physiologique de la seconde a surtout été décrite comme agissant sur les capillaires, dont nous n'avons remarqué aucune lésion à l'autopsie.

3° On peut donc être amené à concevoir l'existence d'un facteur nouveau, plus ou moins spécifique, peut-être analogue à la vitamine J ou C_2, dont von Euler a décrit l'action remarquable sur l'infection pneumococcique du Cobaye.

La gravité de la carence en vitamine C chez le Cobaye tuberculeux nous fait penser qu'il doit en être de même chez l'Homme. Bien que chez celui-ci le rôle curatif de l'acide ascorbique n'ait pas encore été nettement démontré, on peut penser que sa carence, plus fréquente qu'on ne le pense généralement chez le sujet sain, joue un rôle dans le fléchissement de la résistance de l'organisme à l'infection tuberculeuse. Nous pensons que c'est par des recherches de cet ordre que doit être entreprise l'étude du terrain.

La séance est levée à 15^{h}30^m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1940.

Cours de géométrie analytique, par GEORGES BOULIGAND. Troisième édition. Paris, Librairie Vuibert, 1940; 1 vol. 22cm,5.

Index d'analyse et de géométrie suivi de suppléments sur la théorie de l'intégrale, sur la spatialisation, sur la transformation de Sophus Lie, par GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie Vuibert, 1940; 1 vol. 22cm,5.

Abrégé de la Vie de M. le Marquis de Torcy escrite par Mme la Marquise d'Ancezune, sa fille, par JEAN MARCHAND. Extrait de la *Revue d'histoire diplomatique*. Paris, Éditions d'histoire générale et d'histoire diplomatique, 1933; 1 fasc. 25cm,5.

Le départ en mission de l'astronome J.-N. Delisle pour la Russie (1721-1726), par JEAN MARCHAND. Extrait de la *Revue d'histoire diplomatique*, 1929. Paris, Éditions d'histoire générale et d'histoire diplomatique, 1929; 1 fasc. 25cm,5.

La mission extraordinaire du Marquis de Torcy au Danemark et son voyage en Suède (1685), par JEAN MARCHAND. Extrait de la *Revue de Paris*. Paris, 1930; 1 fasc. 23cm,5.

Préhistoire, par L. AUFRÈRE. Tome VII. Fascicule unique. Paris, Presses Universitaires de France, 1940; 1 vol. 28cm,5 (présenté par M. Em. de Margerie).

Essai sur les premières découvertes de Boucher de Perthes et les Origines de l'Archéologie primitive (1838-1844), par L. AUFRÈRE. *Épreuves et Synthèses*, no 1. Paris, Librairie L. Staude, 1936; 1 vol. 25cm,5 (présenté par M. Em. de Margerie).

Géologie des gîtes minéraux, par E. RAGUIN. Paris, Masson et Cie, 1940; 1 vol. 25cm,5.

Bulletin de la Société géologique de France, par CHARLES JACOB. Cinquième série. Tome neuvième. Fascicule 6-7. Paris, Société géologique de France, 1939; 1 vol. 25cm,5.

FIN DU TOME DEUX-CENT-ONZIÈME.